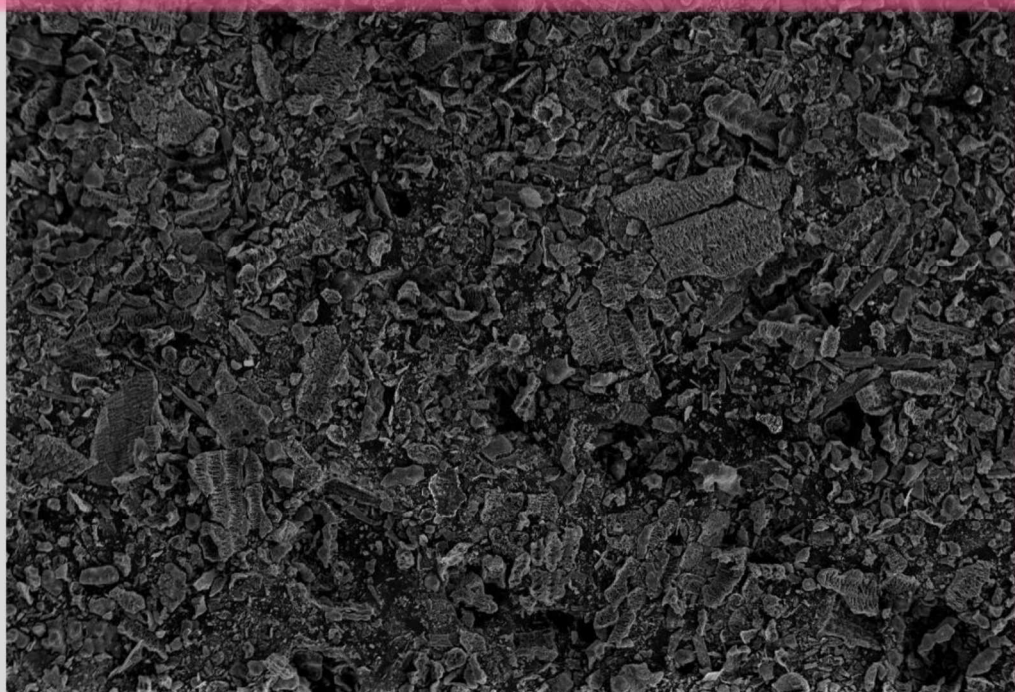


**TESIS
DOCTORAL**

**ACTIVADORES ALCALINOS ALTERNATIVOS A PARTIR
DE LA CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ PARA LA
FABRICACIÓN DE GEOPOLÍMEROS**



NOELIA BOUZÓN ORGEIRA

Departamento de Ingeniería de la Construcción y
de Proyectos de Ingeniería Civil

Directores:

Dr. José María Monzó Balbuena

Dra. María Victoria Borrachero Rosado



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

Valencia, 2015

*“Los retos hacen que la vida sea interesante.
Superarlos, es lo que hace que la vida tenga sentido.”*

Ralph Waldo Emerson

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mis sinceros agradecimientos a todas las personas que me han acompañado tanto de cerca como en la distancia en esta experiencia.

A mis directores de Tesis, D. José María Monzó Balbuena y Dña. María Victoria Borrachero Rosado. Personas de gran sabiduría que se han esforzado por ayudarme y transmitirme sus conocimientos con gran dedicación para llegar al punto en el que me encuentro. También por su trato personal, pues son personas con un gran corazón dispuestas a echarme la mano siempre que lo he necesitado.

A todos los profesores del grupo de química de los materiales: D. Jorge Juan Payá Bernabéu, Dña. Mercedes Bonilla, Dña. Ana Mellado y Dña. Lourdes Soriano, que me han prestado su apoyo y ayuda incondicional en todo momento.

A todos mis compañeros de laboratorio que han compartido conmigo distintas etapas de este proceso: Erich, Clara, Yasna, Edwin, Amin, Nabil, Pablo, Javier Lizán, Marina, Ronaldo, Alba, Beatriz, Mao, Arismendi, Arturo, Santiago, Esther, Marian, Jesús, Mauro y al profesor visitante José Luis Pinheiro Melges.

A Mauro, Jesús, Marian y Lur, mi equipo de apoyo. Gracias a todos por la ayuda prestada durante todo este tiempo, incluso estando a miles de kilómetros de distancia. Por todos los momentos compartidos en Valencia y por haberme recibido con los brazos abiertos. Mil gracias AMIGOS!

A las profesoras Esther Fernández, Esther Jiménez y Lucía Reig por brindarme su amistad y regalarme muy buenos momentos durante mi estancia en Valencia.

De una forma muy especial quiero agradecer a “Lur”, una persona con gran corazón y la más detallista que conozco, por acogerme como compañera, como amiga y como parte

de su familia. Por estar conmigo día a día, mostrarme su apoyo incondicional y su gran amistad. Gracias a ti mi estancia en Valencia ha sido más fácil. Nunca olvidaré todo lo que has hecho por mí. Me gustaría extender este agradecimiento a su familia y amigos por recibirme como una más y mostrarme su amistad, apoyo y cariño.

A los técnicos de laboratorio, Pascual, Juan Monzó, Paco, Javier Bardisa, Juan Franqueza y Amparo Aliaga.

Al servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia, en especial a Merche y Manolo.

A las empresas CEMENTVAL por la aportación de la escoria de alto horno y a DACSA y OMYA CLARIANA por la aportación de la ceniza de cáscara de arroz y el catalizador gastado de craqueo catalítico, respectivamente.

A mis amig@s galleguiñ@s y en especial a Ana, José, Fátima, Sara, Suso, Inés y Cristóbal por seguir mis pasos durante todos estos años, por apoyarme y animarme a lo largo de este camino. Sois exageradamente buenos!

A mis padres, que son el principal cimiento para la construcción de mi vida personal y profesional. Por inculcarme un gran espíritu de sacrificio y el valor de las cosas, por confiar en mí y por esforzarse en darme lo mejor. Éste también es vuestro triunfo.

A Javi, por haber soportado la intensidad de este proceso siempre con optimismo y buenos consejos. Por su apoyo incondicional a pesar de la distancia y por ser el impulso que he necesitado para salir adelante.

RESUMEN

Es incuestionable, que la industria del cemento Portland se encuentra en medio de una importante crisis de identidad, ya que su fabricación es incompatible con la mejora de un desarrollo sostenible, debido a los grandes volúmenes de CO₂ emitidos, al consumo de energía, al uso de combustibles fósiles y también a factores relacionados con la durabilidad de hormigones de cemento Portland.

Es por ello que en la actualidad, existen numerosos estudios acerca de las posibles alternativas al uso del cemento Portland, entre las que se encuentran los conglomerantes activados alcalinamente o geopolímeros. Estos materiales permiten incorporar en su elaboración numerosos residuos de diversa procedencia como la industria petroquímica, agrícola, siderúrgica e incluso permite la reutilización de diversos residuos procedentes de la industria de la construcción, además de minimizar las emisiones de CO₂ y los consumos de energía en su elaboración.

En la fabricación de estos conglomerantes activados alcalinamente se suele usar también, como disolución activadora mezclas de hidróxido sódico y silicato sódico, este último producto es costoso y puede llegar a ser medioambientalmente no amigable. Es por eso, que a pesar de que los geopolímeros son conglomerantes “más sostenibles” que el cemento Portland, en función de las mezclas utilizadas, hay que investigar nuevas fuentes de silicato sódico con un menor coste económico y medioambiental.

En la investigación realizada se presenta un estudio sobre la reutilización de dos residuos de distinta procedencia en la elaboración de los conglomerantes activados alcalinamente para su posterior uso en la construcción civil. Uno de ellos es el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC), procedente de la industria petroquímica que se trata del material silicoaluminoso necesario para llevar a cabo el proceso de geopolimerización. El segundo residuo es la ceniza de cáscara de arroz (CCA) tanto en su estado original como

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

molido, procedente de la industria agrícola y que constituye la fuente de sílice necesaria para la elaboración del activador alcalino (en lugar de silicato sódico) junto con un material de elevada alcalinidad. Con estos dos grandes grupos de materiales, se elaborarán los conglomerantes activados alcalinamente.

En primer lugar, se ha realizado una caracterización físico-química de los dos residuos principales, así como de otros materiales utilizados para la realización de la presente Tesis Doctoral.

Seguidamente se realiza un estudio sobre los diferentes tratamientos térmicos aplicados a la mezcla de la ceniza de cáscara de arroz y el NaOH para lograr la síntesis del silicato de sodio alternativo. Las variables que se han manejado para optimizar el proceso de síntesis del silicato de sodio han sido la temperatura de la mezcla, la agitación y la duración de cada tipo de tratamiento (reflujo, baño termostático, recipiente termostático.).

Se han elaborado pastas y morteros activados alcalinamente basados en FCC, tanto con silicato de sodio comercial como con el sintetizado a partir de la CCA, evaluando la influencia del tipo de tratamiento utilizado en la elaboración del activador alcalino sobre la microestructura de las pastas y de la resistencia mecánica de los morteros. En esta misma línea, se ha evaluado la evolución de la resistencia mecánica en función del tiempo y tipo de curado y se ha demostrado que estos conglomerantes muestran una gran estabilidad mecánica.

A continuación, se ha analizado la influencia del uso del KOH en la fabricación del activador con ceniza de cáscara de arroz sobre la microestructura y propiedades mecánicas de las pastas y morteros activados alcalinamente. Destacar, que el uso del KOH ha mejorado la trabajabilidad de las mezclas fabricadas, pudiendo reducir la relación agua/conglomerante y los resultados de resistencias mecánicas han sido similares e incluso superiores a los obtenidos con NaOH.

Siguiendo la misma metodología se han fabricado conglomerantes activados con la mezcla ceniza de cascara de arroz/hidróxido sódico, utilizando como base silicoaluminosa otro tipo de residuos distintos del FCC, como escoria de alto horno o residuos cerámicos de ladrillos e incluso cemento hidratado carbonatado procedente de la fracción fina de los residuos de demolición. De nuevo se ha realizado una comparación entre los conglomerantes elaborados a partir del silicato de sodio comercial y los elaborados a



partir de la CCA y se ha demostrado que el curado térmico favorece la activación de estos residuos.

En el capítulo final de la tesis doctoral se muestran los resultados obtenidos en la fabricación de un hormigón geopolimérico a partir de la mezcla de FCC/CCA/NaOH destinado a la posible fabricación de bloques huecos prefabricados, para su uso en países en vías de desarrollo.

Se puede concluir que los geopolímeros con base silicoaluminosa de FCC con un activador fabricado a partir de ceniza de cáscara de arroz, presentan prestaciones similares o superiores a los fabricados a partir de silicato sódico comercial. Este hecho abre nuevas vías para su uso como alternativa, con un menor coste económico y medioambiental. Se trata de conglomerantes donde la matriz está fabricada prácticamente en su totalidad a partir de residuos, lo que les hace ser materiales más sostenibles.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

RESUM

És inqüestionable, que la indústria del ciment Pòrtland es troba enmig d'una important crisi d'identitat, ja que la seua fabricació és incompatible amb la millora d'un desenvolupament sostenible, a causa dels grans volums de CO₂ emesos, el consum energètic, l'ús de combustibles fòssils i també a factors relacionats amb la durabilitat de formigons de ciment Pòrtland.

És per això que en l'actualitat, hi ha nombrosos estudis sobre possibles alternatives a l'ús del ciment Pòrtland, entre les que es troben els conglomerants activats alcalinament, també anomenats geopolímers. Estos materials permeten incorporar en la seua elaboració nombrosos residus de diversa procedència, com la indústria petroquímica, agrícola, siderúrgica i fins i tot permeten reutilitzar diversos residus procedents de la indústria de la construcció, a més de minimitzar les emissions de CO₂ i els consums d'energia en la seua elaboració.

En la fabricació d'estos conglomerants activats alcalinament sol utilitzar-se també, com a dissolució activadora, mescles d'hidròxid sòdic i silicat sòdic, este últim producte és costós i pot arribar a ser mediambientalment no amigable. És per això que, malgrat que els geopolímers són conglomerants "més sostenibles" que el ciment Pòrtland, en funció de les mescles utilitzades, cal investigar noves fonts de silicat sòdic amb un menor cost econòmic i mediambiental.

En la investigació realitzada es presenta un estudi sobre la reutilització de dos residus de distinta procedència en l'elaboració dels conglomerants activats alcalinament per al seu posterior ús en la construcció civil. Un d'ells és el catalitzador gastat de craqueig catalític (FCC), procedent de la indústria petroquímica, que es tracta del material silicoaluminós necessari per a portar a terme el procés de geopolimerització. El segon residu és la cendra de corfa d'arròs (CCA), tant en el seu estat original com mòlt,

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

procedent de la indústria agrícola i que constitueix la font de sílice necessària per a l'elaboració de l'activador alcalí (en compte de silicat sòdic) junt amb un material d'elevada alcalinitat. Amb estos dos grans grups de materials, s'elaboraran els conglomerants activats alcalinament.

En primer lloc, s'ha realitzat una caracterització fisicoquímica dels dos residus principals, així com d'altres materials utilitzats per a la realització de la present Tesi Doctoral.

A continuació es realitza un estudi sobre els diferents tractaments termoquímics aplicats a la cendra de corfa d'arròs i al NaOH per tal d'aconseguir la síntesi del silicat de sodi alternatiu. Les variables que s'han gestionat per tal d'optimitzar el procés de síntesi del silicat de sodi han sigut la temperatura de la mescla, l'agitació i la duració de cada tipus de tractament (reflux, bany termostàtic, recipient termostatitzat).

S'han elaborat pastes i morters activats alcalinament basats en FCC, tant amb silicat de sodi comercial com amb el sintetitzat a partir de la CCA, avaluant la influència del tipus de tractament utilitzat en l'elaboració de l'activador alcalí sobre la microestructura de les pastes i de la resistència mecànica dels morters. En esta mateixa línia, s'ha avaluat l'evolució de la resistència mecànica en funció del temps i tipus de curat i s'ha demostrat que estos conglomerants mostren una gran estabilitat mecànica.

A continuació, s'analitza la influència de l'ús del KOH en la fabricació de l'activador amb cendra de corfa d'arròs o sobre la microestructura i propietats mecàniques de les pastes i morters activats alcalinament. Destacar, que l'ús del KOH ha millorat la treballabilitat de les mescles fabricades, permetent reduir la relació aigua/conglomerant, i els resultats de resistències mecàniques han sigut semblants i fins i tot superiors als obtinguts amb NaOH.

Seguint la mateixa metodologia s'han fabricat conglomerants activats amb la mescla cendra de corfa d'arròs/hidroxid sòdic, utilitzant com a base silicoaluminosa un altre tipus de residus distints de l'FCC, com l'escòria d'alt forn o residus ceràmics de rajoles, i fins i tot ciment hidratat carbonatat procedent de la fracció fina dels residus de demolició. De nou s'ha realitzat una comparació entre els conglomerants elaborats a partir del silicat de sodi comercial i els elaborats a partir de la CCA i s'ha demostrat que el curat tèrmic afavoreix l'activació d'estos residus.



En el capítol final de la tesi doctoral es mostren els resultats obtinguts en la fabricació d'un formigó geopolimèric a partir de la mescla de FCC/CCA/NaOH, destinat a la possible fabricació de blocs buits prefabricats.

Es pot concloure que els geopolímers amb base silicoaluminosa d'FCC amb un activador fabricat a partir de cendra de corfa d'arròs, presenten prestacions semblants o superiors als fabricats a partir de silicat sòdic comercial. Este fet obri noves vies per al seu ús com a alternativa, amb un menor cost econòmic i mediambiental. Es tracta de conglomerants on la matriu està fabricada pràcticament en la seua totalitat a partir de residus, la qual cosa els fa ser materials més sostenibles.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

ABSTRACT

Unquestionably, the industry of Portland cement is in the midst of a major identity crisis because its manufacture is incompatible with the improvement of sustainable development, due to the large volumes of CO₂ emitted, energy consumption, use of fossil fuels as well as factors related to the durability of Portland cement concrete.

That is why today, there are numerous studies on possible alternatives to the use of Portland cement, among which are the alkali activated or geopolymer binders. These materials can incorporate in its development waste from various sources such as the petrochemical, agricultural, steel and even allows the reuse of various waste from the construction industry, while minimizing CO₂ emissions and energy consumption in its preparation.

In the manufacture of these alkali activated binders is also commonly used as activator solution mixtures of sodium hydroxide and waterglass. This product is expensive and can be environmentally unfriendly. That is why, despite the geopolymer binders are "more sustainable" than Portland cement, depending on the compounds used, must investigate new sources of waterglass with a lower economic and environmental cost.

In the research it conducted a study on reuse two waste from different sources in the preparation of alkali activated binders for later use in construction. One is the spent catalyst catalytic cracking (FCC), from the petrochemical industry. It is the aluminosilicate material necessary for carrying out the process of geopolymerization. The second residue is the rice husk ash (RHA) in its original state and also ground, from the agricultural industry and is the source of silica needed to prepare the alkaline activator (instead of waterglass) with a material of high alkalinity. With these two groups of materials, alkali activated binders are developed.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

First, a physicochemical characterization of the two main waste and other materials are made.

Then, a study on the different thermochemical treatments applied to the rice husk ash and NaOH to achieve the synthesis of alternative waterglass it is performed. The variables that have managed to optimize the synthesis of waterglass have been the temperature of the mixture, stirring and the duration of each type of treatment (reflux, thermostatic bath, thermostatic container).

Alkali activated pastes and mortars based on FCC have been prepared, both commercial waterglass as synthesized from the RHA, evaluating the influence of the type of treatment used in the preparation of alkaline activator on the pastes microstructure and the mechanical strength of mortars. In the same way, it has evaluated the development of strength in terms of time and curing type and has been shown that these binders exhibit high mechanical stability.

The influence of the use of KOH in the manufacture of activator with rice husk ash or on the microstructure and mechanical properties of alkali activated pastes and mortars is analyzed. Noteworthy that the use of KOH has improved the workability of the mixtures manufactured. It can be reduced the water / binder ratio and the mechanical strength results were comparable or even higher than those obtained with NaOH.

Following the same methodology they have been made activated binders with the mixture of rice husk ash/ sodium hydroxide, using as an aluminosilicate material other waste different from FCC, such as blast furnace slag or ceramic bricks and even carbonated hydrated cement from the fine fraction of demolition waste. Again a comparison between the binders made from the commercial waterglass and made from the RHA was made and has been shown to thermal curing favors the activation of these residues.

In the final chapter of the thesis, the results obtained in the manufacture of a geopolymeric concrete from mixing FCC / RHA / NaOH are shown. This concrete is aimed at making possible prefabricated building blocks for uses in developing countries.

It can be concluded that the aluminosilicate based geopolymer with FCC with an activator made from rice husk ash, have similar or superior properties to those made



from commercial waterglass. This opens new ways for its use as an alternative, with lower economic and environmental cost. They are binders where the matrix is made almost entirely from waste, making them more sustainable materials.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

ÍNDICE

CAPÍTULO I_INTRODUCCIÓN	1
1 Aspectos generales	1
2 Referencias bibliográficas	3
CAPÍTULO II_REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
1 Contexto medioambiental	5
1.1 La industria del cemento	6
1.1.1 Medidas para minizar el impacto ambiental	7
2 La activación alcalina	9
2.1 Antecedentes	9
2.2 Síntesis de los geopolímeros	12
2.3 Activadores alcalinos	17
2.3.1 Activadores alcalinos alternativos	20
2.3.1.1 La ceniza de cáscara de arroz (CCA)	21
2.4 Materia prima	24
2.4.1 El catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC)	25
2.5 Condiciones de curado	27
2.6 Durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente	27
2.7 Aplicaciones de los conglomerantes activados alcalinamente	28
3 Referencias bibliográficas	29
CAPÍTULO III_OBJETIVOS	47
1 Objetivo general	47
2 Obejtivos específicos	49
CAPÍTULO IV_METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	51
1 Materiales	51
1.1 La ceniza de cáscara de arroz (CCA)	51
1.2 Sikron	51
1.3 Hidróxido de sodio (NaOH)	53
1.4 Hidróxido de potasio (KOH)	53
1.5 Silicato de sodio (Na_2SiO_3) y silicato de potasio (K_2SiO_3)	54

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

1.6 Agua	54
1.7 Catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC)	54
1.8 Ladrillo	55
1.9 Escoria	55
1.10 Cemento Portland (CP)	55
1.11 Cemento hidratado carbonatado (CHC)	55
1.12 Áridos	57
1.13 Filler calizo	58
1.14 Otros reactivos químicos	58
2 Equipos y procedimientos experimentales	58
2.1 Procedimientos para los análisis químicos realizados	58
2.1.1 Determinación del residuo insoluble HCl de la ceniza de cáscara de arroz	59
2.1.2 Determinación de la sílice total en la ceniza de cáscara de arroz	59
2.1.3 Determinación del contenido en sílice amorfa o reactiva de la ceniza de cáscara de arroz	60
2.1.4 Determinación de la pérdida al fuego de la ceniza de cáscara de arroz	61
2.2 Molienda	62
2.3 Análisis de partículas por difracción de rayos láser (ADL)	64
2.4 Fluorescencia de rayos X (FRX)	65
2.5 Difracción de rayos X (DRX)	67
2.6 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	68
2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	69
2.8 Análisis termogravimétrico (TG)	72
2.9 Conductividad eléctrica y pH	75
2.10 Preparación de la disolución activadora	76
2.11 Preparación de morteros	78
2.12 Preparación de hormigones	80
2.13 Medidas de trabajabilidad	87
2.14 Medidas de resistencia mecánica	88
3 Referencias bibliográficas	92
CAPÍTULO V_RESULTADOS Y DISCUSIÓN	95
1 Caracterización físico-química	97
1.1 La ceniza de cáscara de arroz (CCA)	97



1.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	98
1.1.2 Residuo insoluble en ácido clorhídrico	99
1.1.3 Contenido de sílice amorfa y cristalina	100
1.1.4 Difracción de rayos X (DRX)	101
1.1.5 Análisis térmico (TG)	102
1.1.6 Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL)	103
1.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	105
1.1.8 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	106
1.2 El catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC)	107
1.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	107
1.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	108
1.2.3 Análisis térmico (TG)	109
1.2.4 Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL)	109
1.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	110
1.2.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	111
1.3 Caracterización de otros materiales usados como precursores para la fabricación de geopolímeros	112
1.3.1 Ladrillo	112
1.3.2 Escoria	116
1.3.3 Cemento hidratado carbonatado (CHC)	119
1.4 Conclusiones	122
1.5 Referencias bibliográficas	123
2 Preparación del activador alcalino	127
2.1 Tratamientos de la ceniza de cáscara de arroz	131
2.1.1 Reflujo	132
2.1.2 Baño termostático	134
2.1.3 Reacción a presión en estufa	134
2.1.4 Baño a 65°C	135
2.1.5 Tratamiento a temperatura ambiente	135
2.1.6 Microondas	136
2.1.7 Reacción en recipiente termostatizado	137
2.2 Cálculo de la sílice disuelta	138
2.2.1 Reflujo	140
2.2.2 Baño termostático	144

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

2.2.3 Reacción a presión en estufa	145
2.2.4 Baño a 65°C	147
2.2.5 Tratamiento a temperatura ambiente	149
2.2.6 Microondas	151
2.3 Influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ en la cantidad de sílice disuelta	153
2.3.1 Influencia del contenido de ceniza de cáscara de arroz	154
2.3.2 Influencia de la concentración de hidróxido de sodio	155
2.4 Conclusiones	157
2.5 Referencias bibliográficas	158
3 Conglomerantes activados alcalinamente utilizando como precursor el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC). Resistencia mecánica de morteros	163
3.1 Elaboración y preparación de morteros de activación alcalina	164
3.2 Influencia de los tratamientos térmicos aplicados a la ceniza de cáscara de arroz	169
3.2.1 Reflujo	169
3.2.2 Reacción a presión en estufa	171
3.2.3 Baño a 65°C	174
3.2.4 Tratamiento a temperatura ambiente	176
3.2.5 Reacción en recipiente termostatzado	178
3.3 Influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en la resistencia mecánica	180
3.3.1 Reflujo durante 60 minutos: R60	181
3.3.1.1 Influencia del contenido de ceniza de cáscara de arroz	182
3.3.1.2 Influencia de la concentración de NaOH	184
3.3.2 Tratamiento a temperatura ambiente	187
3.4 Influencia de las condiciones de curado en la resistencia mecánica de morteros de activación alcalina	190
3.4.1 Reflujo durante 60 minutos: R60	191
3.4.1.1 Curado en cámara húmeda	191
3.4.1.2 Curado en baño térmico a 65°C	192
3.4.2 Reacción en recipiente termostatzado: T24h	194
3.4.2.1 Curado en cámara húmeda	194
3.4.2.2 Curado en baño térmico a 65°C	196



3.4.3 Comparación R60-T24h	197
3.4.3.1 Curado en cámara húmeda	198
3.4.3.2 Curado en baño térmico a 65°C	199
3.4.4 Disolución en baño térmico a 65°C durante 24 horas: 65°C-24h	201
3.4.5 Disolución a temperatura ambiente durante 28 días: T.Amb-28d	202
3.4.6 Comparación de resistencias entre los cuatro tratamientos estudiados	204
3.5 Conclusiones	206
3.6 Referencias bibliográficas	207
4 Conglomerantes activados alcalinamente utilizando como precursor el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC). Estudio en pastas	211
4.1 Proceso de elaboración de las pastas. Condiciones y tiempos de curado	212
4.2 Medidas de pH y conductividad eléctrica	214
4.2.1 Curado de las pastas en cámara húmeda	214
4.2.2 Curado de las pastas en baño térmico a 65°C	217
4.3 Análisis termogravimétrico (TG)	219
4.3.1 Curado en cámara húmeda	220
4.3.2 Curado en baño térmico a 65°C	222
4.4 Difracción de rayos X (DRX)	223
4.4.1 Curado en cámara húmeda	226
4.4.2 Curado en baño térmico a 65°C	227
4.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	231
4.5.1 Curado en cámara húmeda	234
4.5.2 Curado en baño térmico a 65°C	235
4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	237
4.6.1 Curado en cámara húmeda	237
4.6.2 Curado en baño térmico a 65°C	239
4.7 Efecto de otros tratamientos de la ceniza de cáscara de arroz en la microestructura de los conglomerantes activados alcalinamente	242
4.7.1 Medidas de pH y conductividad eléctrica	243
4.7.2 Análisis termogravimétrico (TG)	246
4.7.3 Difracción de rayos X (DRX)	248
4.7.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	249
4.7.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	250
4.8 Conclusiones	251

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

4.9 Referencias bibliográficas	252
5 Influencia del hidróxido de potasio en el activador alcalino	257
5.1 Propiedades microestructurales	259
5.1.1 Análisis termogravimétrico (TG)	259
5.1.1.1 Curado en cámara húmeda	261
5.1.1.2 Curado en baño térmico a 65°C	263
5.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	264
5.1.2.1 Curado en cámara húmeda	266
5.1.2.2 Curado en baño térmico a 65°C	268
5.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	271
5.1.3.1 Curado en cámara húmeda	272
5.1.3.2 Curado en baño térmico a 65°C	273
5.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	274
5.1.4.1 Curado en cámara húmeda	274
5.1.4.2 Curado en baño térmico a 65°C	276
5.2 Propiedades mecánicas	278
5.2.1 Curado en cámara húmeda	278
5.2.2 Curado en baño térmico a 65°C	282
5.2.3 Influencia de la concentración de KOH en el activador alcalino	286
5.2.4 Influencia de otros tratamientos térmicos para la formación del activador alcalino	290
5.3 Conclusiones	293
5.4 Referencias bibliográficas	293
6 Conglomerantes activados alcalinamente a partir de otros precursores	297
6.1 Propiedades microestructurales	299
6.1.1 Análisis termogravimétrico (TG)	299
6.1.1.1 Curado en cámara húmeda	300
6.1.1.2 Curado en baño térmico a 65°C	306
6.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	310
6.1.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	315
6.1.3.1 Curado en cámara húmeda	315
6.1.3.2 Curado en baño térmico a 65°C	319
6.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	321
6.1.4.1 Curado en cámara húmeda	322



6.1.4.2 Curado en baño térmico a 65°C	326
6.2 Propiedades mecánicas	329
6.3 Conclusiones	334
6.4 Referencias bibliográficas	335
7 Hormigones geopoliméricos	341
7.1 Dosificación del hormigón	341
7.1.1 Relación grava/arena	342
7.1.2 Relación árido/conglomerante	342
7.1.3 Preparación del activador alcalino	342
7.1.4 Cálculos	344
7.2 Elaboración de probetas cúbicas	346
7.2.1 Influencia de la relación árido/conglomerante en la resistencia mecánica del hormigón	346
7.2.2 Influencia de la adición de filler en la reología y resistencia mecánica del hormigón	348
7.3 Elaboración de bloques autónomos	350
7.3.1 Resistencia a compresión de los bloques	352
7.4 Coste económico	354
7.5 Conclusiones	358
7.6 Referencias bibliográficas	360
CAPÍTULO VI _CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES	361
1 Conclusiones finales	361
2 Propuestas para futuras líneas de investigación	363
ANEXO I	365
ANEXO II	369
ANEXO III	377
ANEXO IV	381

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

1_ASPECTOS GENERALES

La presente Tesis Doctoral pertenece al programa de doctorado en Ingeniería de la Construcción que ofrece la Universitat Politècnica de Valencia. Dicho Trabajo de Investigación se ha llevado a cabo en las instalaciones del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), dentro del Grupo de Investigación en Química de los Materiales, cuya experiencia en investigación de nuevos materiales de construcción es muy amplia.

El hormigón es, con diferencia, el material de construcción más utilizado en el mundo debido a su bajo coste, su facilidad de uso, versatilidad y su fácil disponibilidad [1]. Sin embargo, el volumen de cemento Portland requerido para la fabricación de hormigón hace que la industria del cemento sea una gran emisora de CO₂, que es el gas principal de efecto invernadero en la atmósfera. Es el responsable de un incremento del 84% del forzamiento radiativo en los últimos diez años y del 83% de los últimos cinco años [2].

El término “forzamiento radiativo” ha sido utilizado por el IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, en español: Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático o Panel Intergubernamental del Cambio Climático) para representar el cambio en el flujo neto de energía radiativa hacia la superficie de la tierra, como resultado de cambios en el aporte externo de energía solar o de cambios en las cantidades emitidas de gases de efecto invernadero a la atmósfera [3].

La Agencia Internacional de Energía ha propuesto recientemente un plan de reducción global de CO₂. Para la industria del cemento, este plan prevé una reducción de emisiones de CO₂ de 2 Gt en 2007 a 1,55 Gt en 2050, mientras que para el mismo período se prevé que aumente la producción de cemento en un 50%.

Debido a esta problemática, la industria del cemento ha asumido cambios importantes en los últimos años, especialmente enfocados en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Dentro de esta línea se plantean diferentes alternativas para minimizar dicho impacto [1], [4]–[7], que van desde la utilización de combustibles alternativos y biomasa en la fabricación de cemento Pórtland, sustitución de una parte del clinker por adiciones minerales, así como la dependencia de las tecnologías de captura y almacenamiento del carbono. Esta última opción presenta un problema, y es que resultará un incremento en el coste para la sociedad [8].

Otra solución a esta problemática y siguiendo las líneas de investigación actuales del grupo de Investigación en la que se enmarca esta Tesis Doctoral [9]–[12], es la utilización de geopolímeros o materiales activados alcalinamente como sustitutos del cemento Pórtland, es decir, la posibilidad de fabricar hormigón sin cemento Pórtland.

Los geopolímeros son materiales cementantes formados a partir de una reacción química de polimerización inorgánica en la que intervienen un material sólido de origen silicoaluminoso conocido como precursor y una solución de elevada alcalinidad o activadora [13]–[15].

Lo que se pretende en este trabajo es utilizar de un residuo procedente de la industria petroquímica (catalizador usado de craqueo catalítico - FCC) como material silicoaluminoso o precursor y de un residuo procedente de la industria agrícola (ceniza de cáscara de arroz - CCA) como fuente de sílice para la formación de la solución de elevada alcalinidad o activadora.

En primer lugar, se han estudiado las condiciones para la preparación de dicha solución activadora formada por NaOH, H₂O y CCA evaluando y caracterizando la cantidad de sílice disuelta en la misma. Posteriormente, se ha realizado el estudio de pastas y morteros para finalmente, desarrollar una aplicación práctica elaborando bloques de hormigón para la construcción de viviendas, es decir, en este trabajo se ha tratado de abarcar desde la microestructura del material, hasta la elaboración de bloques prefabricados con posibilidades de uso en la construcción de viviendas.

La investigación realizada se completa con un estudio del comportamiento de pastas y morteros utilizando otros residuos como agentes precursores y soluciones activadoras producidas a partir de KOH.

2_REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. M. Gartner and D. E. Macphee, "A physico-chemical basis for novel cementitious binders," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 7, pp. 736–749, Jul. 2011.
- [2] World Meteorological Organization, "Greenhouse gas bulletin," 10, Sep. 2014.
- [3] Committee on Radiative Forcing Effects on Climate, Climate Research Committee, National Research Council, *Radiative Forcing of Climate Change: Expanding the Concept and Addressing Uncertainties*. Washington, DC: The National Academies Press, 2005.
- [4] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, and A. Bahadori, "Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry," *Journal of Cleaner Production*, vol. 51, pp. 142–161, Jul. 2013.
- [5] N. Mahasenan, S. Smith, and K. Humphreys, "The Cement Industry and Global Climate Change: Current and Potential Future Cement Industry CO₂ Emissions," in *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*, J. Gale and Y. Kaya, Eds. Oxford: Pergamon, 2003, pp. 995–1000.
- [6] Andrzej Ancygier and Anna Serzysko, "Possible 'Contributions' of European Energy Intensive Industries to the Global Climate Agreement," *Global Policy*, vol. 5, no. 1, pp. 24–34, Oct. 2014.
- [7] Sayieda R. Zeedan, "Utilizing new binder materials for green building has zero. Waste by recycling slag and sewage sludge ash." Proceedings of the Tenth International Conference for Enhanced Building Operations, Kuwait, Oct-2010.
- [8] Laurent Barcelo, John Kline, Gunther Walenta, and Ellis Gartner, "Cement and carbon emissions," *Materials and Structures*, vol. 47, pp. 1055–1065, 2014.
- [9] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, and M. M. Tashima, "A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement," *Materials Letters*, vol. 74, no. 0, pp. 223–225, May 2012.
- [10] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)," *Materials Letters*, vol. 80, no. 0, pp. 50–52, Agosto 2012.
- [11] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO₂/Na₂O and H₂O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure," *Fuel*, vol. 108, pp. 833–839, Jun. 2013.

- [12] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, "Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste," *Construction and Building Materials*, vol. 43, pp. 98–106, Jun. 2013.
- [13] S. A. Bernal and J. L. Provis, "Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 4, pp. 997–1008, Apr. 2014.
- [14] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1305–1314, Jul. 2008.
- [15] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1315–1322, Jul. 2008.



1_CONTEXTO MEDIOAMBIENTAL

En la actualidad, es ampliamente aceptado a nivel mundial que el calentamiento global es la gran amenaza ambiental y económica. Los estudios llevados a cabo por T.M.I. Mahlia [1] y Xiu Fen Zhang et al [2] entre otros, afirman que el calentamiento global está provocado por las emisiones de gases de efecto invernadero debidos principalmente a la actividad del hombre, y generan consecuencias catastróficas para el medio ambiente si no se controlan. Dentro de los gases de efecto invernadero, el CO₂ es el gas más importante y abundante con una gran contribución al fenómeno del calentamiento global [3].

El sector industrial es el responsable en un 30-70% del consumo global de energía y de las emisiones de CO₂. Dichas emisiones han alcanzado niveles alarmantes y se espera que siga creciendo a un ritmo aún más rápido [4]. El Departamento de Energía de los Estados Unidos de América afirma que a lo largo de este año 2015, las emisiones de carbono mundiales podrían incrementarse en un 50% más que los niveles obtenidos en 1997 [5].

Los países con los mayores niveles de emisiones de CO₂ se muestran en la Figura II.1.1 [4]. Dentro de los cinco países que más emisiones de CO₂ generan, se encuentran China, con un 29%, Estados Unidos (16%), La Unión Europea (UE27 con un 11%), India (6%) y Rusia (5%), seguidos de Japón (4%).

Debido a estos datos tan elevados, tanto las empresas como los gobiernos han tenido que dedicar tiempo y dinero para estudiar, descubrir e implementar ciertas estrategias para disminuir la acumulación de emisiones de gases de efecto invernadero en la atmósfera. El Protocolo de Kyoto y la Cumbre de Copenhague han estado entre los

últimos esfuerzos realizados por la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). Bajo estos acuerdos, algunos países se comprometieron a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en unos límites preestablecidos [5].

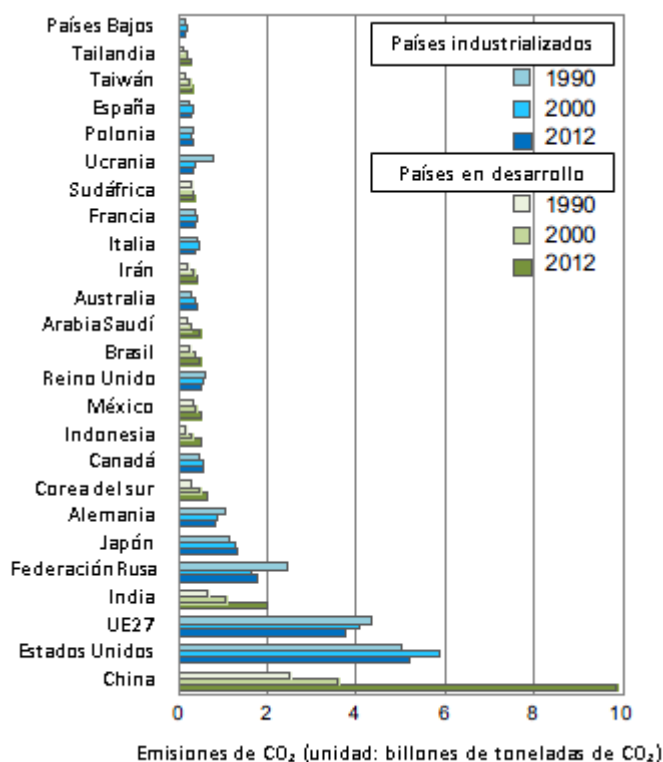


Figura II.1.1 – Países con las mayores emisiones de CO₂ [5].

1.1 La industria del cemento

El sector de la construcción demanda gran volumen de materias primas no renovables. Concretamente, el cemento Portland es el conglomerante más habitualmente utilizado en construcción, lo que se debe fundamentalmente a la abundancia de materias primas, a su coste relativamente bajo y a sus excelentes propiedades mecánicas y de durabilidad en el hormigón. A nivel mundial, la producción global de cemento en 2012 ha sido de 3,6



billones de toneladas, lo que se traduce en un incremento de un 3% respecto al año anterior [6].

Sin embargo, su fabricación es un proceso altamente costoso desde el punto de vista energético ya que es la responsable del 12-15% del consumo total de energía a nivel industrial [7]. Además es un proceso donde se consume una gran cantidad de recursos naturales y durante el que se liberan grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera. Dicho proceso emite alrededor de 900 kg de CO₂ por cada tonelada de cemento producido [8], lo que constituye aproximadamente el 5-7% de la emisión mundial de CO₂ [9].

Además, cabe destacar que alrededor del 20-25% del cemento Portland fabricado anualmente a nivel mundial está destinado a la reparación de estructuras en servicio, por lo que la durabilidad de las estructuras de hormigón con cemento Portland es relativamente baja en función de los ambientes en los que se encuentran dichas estructuras. En el mejor de los casos, estas estructuras están diseñadas para durar 100 años, por lo que si se compara con la vida útil de muchas obras construidas por antiguas civilizaciones existe una gran diferencia [10].

1.1.1 Medidas para minimizar el impacto ambiental

La industria del cemento, junto con la comunidad científica, han llevado a cabo diversos estudios con el objetivo de reducir estos problemas medioambientales, tratando de utilizar combustibles alternativos en el proceso de obtención del cemento Portland, mejorando la eficiencia energética de los procesos de elaboración del cemento y reemplazando el Clinker por materiales cementantes suplementarios [11].

Otra de las alternativas estudiadas ha sido el desarrollo de conglomerantes cementantes alternativos con bajas emisiones de CO₂, tales como los cementos belíticos o los cementos de sulfoaluminato de calcio [12]–[14].

Además de esto, se han desarrollado materiales conglomerantes más sostenibles con el uso de residuos con carácter puzolánico, con lo que al mismo tiempo, se pretende valorizar y reutilizar residuos de otras industrias. Entre las diferentes opciones analizadas, subproductos industriales como el humo de sílice [15]–[17], escorias de alto horno [18], cenizas volantes [19], materiales cerámicos [20], catalizador gastado de craqueo catalítico [21]–[24], residuos de vidrio [25], etc y subproductos agrícolas como

la ceniza de cáscara de arroz [26]–[28] o la ceniza de bagazo de caña de azúcar [29], [30] entre otros, han sido incorporados tanto como sustitución o adición al cemento Portland en la producción de morteros y hormigones [31], [32].

Dicha incorporación de subproductos procedentes del sector agrícola y/o industrial en matrices de cemento implica beneficios ambientales, económicos y tecnológicos, ya que se minimiza el vertido de residuos en vertedero, al tiempo que se reduce el consumo de recursos naturales, lo que implica tanto un ahorro energético como una reducción de emisiones de CO₂. El uso de estos materiales también permite reducir costes al sustituir los materiales conglomerantes por materiales residuales, así como conseguir una mejora de ciertas propiedades de morteros y hormigones [33]–[36].

Siguiendo la misma línea, existen numerosas investigaciones relacionadas con un nuevo material: los conglomerantes activados alcalinamente o geopolímeros, dando un paso más en la sustitución del cemento Portland y pensando que en un futuro pudiesen conseguir el reemplazo completo de éste.

Aunque el concepto de material activado alcalinamente como alternativa al cemento Portland se conoce al menos desde 1908, y la durabilidad de este material en servicio ha sido demostrado durante varias décadas en Bélgica, Finlandia, la URSS, China y más recientemente en Australia, las principales investigaciones respecto a los materiales activados alcalinamente han surgido de forma internacional en los años 90 [37]–[39].

Sin duda, estos materiales han generado en los últimos años un gran interés por parte de la comunidad científica, debido a que la materia prima principal para la formación de los conglomerantes activados alcalinamente son los materiales a base de SiO₂-Al₂O₃, que se encuentran fácilmente en la superficie terrestre, tanto en forma de materiales naturales (el 65% de la superficie terrestre está formada por Si-Al) como en forma de residuos agrícolas y/o industriales[40], [41].

Cabe señalar que existe un número de investigaciones científicas publicadas en este campo que ha crecido exponencialmente en los últimos 20 años como se muestra en la Figura II.1.2 [10].

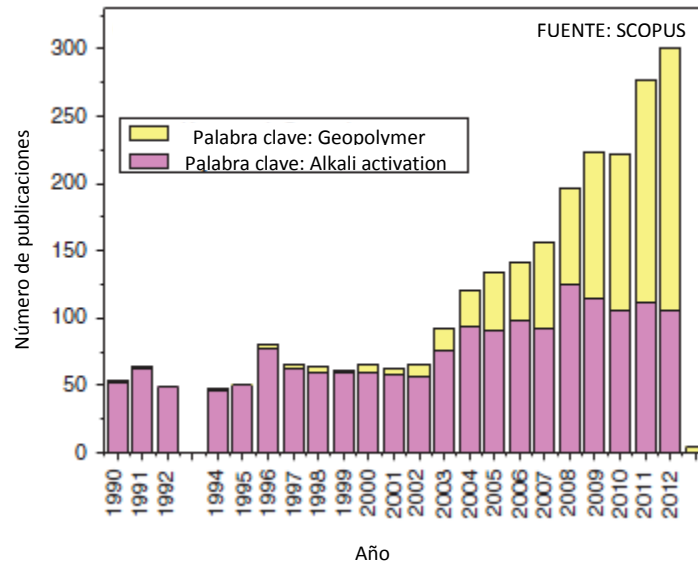


Figura II.1.2 – Artículos científicos publicados sobre activación alcalina (=geopolímeros) en los últimos 20 años [10].

2_ ACTIVACIÓN ALCALINA

2.1 Antecedentes

Los conglomerantes activados alcalinamente o geopolímeros representan una alternativa sostenible a los cementos comunes debido a las bajas emisiones de CO₂ en su producción y a que pueden presentar en su composición materiales residuales. Además, estos materiales presentan, en general, mayor durabilidad, estabilidad y resistencias mecánicas elevadas incluso 24 horas después de su fabricación [42].

La historia científica de estos materiales es compleja y difícil de comprender, ya que un solo concepto físico-químico ha dado lugar a una gran terminología: cementos alcalinos, geocementos, geopolímeros, polímeros inorgánicos, etc lo que ha generado una gran confusión.

La reacción química de polimerización entre una solución de elevada alcalinidad y un material de origen silicoaluminoso, para la formación de un material sólido comparable con el cemento Portland fue patentado por primera vez por el químico e ingeniero

alemán Kühl en 1908, donde la combinación de una escoria vítrea con un sulfato o carbonato alcalino, con o sin adición de un óxido alcalinotérreo o hidróxido alcalino, fue descrita como un material completamente igual a los mejores cementos Portland [37]. En 1930, Kühl publicó una investigación acerca del fraguado de las escorias mezcladas con soluciones de potasa (KOH)[10].

Las bases científicas relativas a estos materiales han sido desarrolladas con más detalle por Purdon, quien publicó en 1940 una investigación en la que se habían probado más de 30 escorias de alto horno diferentes, activadas con soluciones de NaOH así como con combinaciones de Ca(OH)_2 y diferentes sales sódicas, en donde se obtuvieron resistencias mecánicas comparables con el cemento Portland [37].

En 1957, Victor Glukhovsky fue el primero en descubrir la posibilidad de producir conglomerantes con bajo nivel de calcio o incluso libres de calcio, utilizando arcillas y soluciones alcalinas, a los que inicialmente denominó “soil cements”[10], [43]. Dependiendo de la composición del material de partida, Glukhosvsky clasificó estos productos en dos grupos: $\text{Me}_2\text{O-Me}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Me}_2\text{O-MeO-Me}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (siendo Me el metal alcalino correspondiente).

Cambios relevantes en este ámbito tuvieron lugar en los años 70, en donde en 1979, Joseph Davidovits, un científico Francés, desarrolló conglomerantes mediante la mezcla de álcalis con caolinita calcinada, roca caliza y dolomita, a los que denominó geopolímeros, debido a su estructura polimérica [44]. Este término ha sido ampliamente aceptado para el grupo de materiales asociados ($\text{Me}_2\text{O-Me}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) al sistema propuesto anteriormente por Glukhovsky [10].

Pavel Krivenko, en 1986 publicó unos resultados sobre una investigación acerca de los principios que rigen las propiedades físicas y mecánicas de los hormigones preparados con escorias activadas alcalinamente. Este mismo autor, junto con los profesores D. Roy y C. Shi, publicaron el primer libro de activación alcalina en 2006 [10].

A partir de estas investigaciones, se han desarrollado numerosos estudios relacionados con la activación alcalina, algunos de ellos se muestran en la Tabla II.2.1 [45]. Destacar que hasta el momento han sido publicados 4 libros centrados en este tema [43], [45]–[47], y que en el año 2007 se creó un comité científico RILEM- “Alkali Activated Materials” [40].



Autor	Año	Importancia
Feret	1939	Uso de escorias en cemento
Purdon	1940	Combinación de álcalis y escoria
Glukhosvky	1959	Bases teóricas y desarrollo de los cementos alcalinos
Glukhosvky	1965	Primera denominación "cementos alcalinos"
Davidovits	1979	Término "geopolímero"
Malinowski	1979	Caracterización de acueductos antiguos
Forss	1983	F-cement (escoria-álcali-superplastificante)
Langton y Roy	1984	Caracterización de materiales de edificios antiguos
Davidovits y Sawyer	1985	Patente del cemento "Pyrament"
Krivenko	1986	DSc tesis, $R_2O-RO-SiO_2-H_2O$
Malolepsy y Petri	1986	Activación de escorias melilíticas sintéticas
Malek et al	1986	Cementos de escorias con bajo nivel de residuos radiactivos
Davidovits	1987	Comparación de hormigones modernos y antiguos
Deja y Malolepsy	1989	Resistencia frente a cloruros
Kaushal et al	1989	Residuos nucleares en mezclas alcalinas
Roy y Langton	1989	Hormigones antiguos análogos
Majundar et al	1989	C12A7- activación de la escoria
Talling y Brandstetr	1989	Activación de escorias
Wu et al	1990	Activación de cemento de escoria
Roy et al	1991	Rápido fraguado de los cementos activados alcalinamente
Roy y Silsbee	1992	Cementos activados alcalinamente: visión general
Palomo y Glasser	1992	CBC con metacaolín
Roy y Malek	1993	"Slag cement"
Glukhosvky	1994	Hormigones antiguos, modernos y futuros
Krivenko	1944	Cementos alcalinos
Wang y Scrivener	1995	Microestructura de la escoria y de la activación alcalina
Shi	1996	Resistencia, estructura del poro y permeabilidad de escorias activadas alcalinamente
Fernández-Jiménez y Puertas	1997	Estudios cinéticos de los cementos de escorias activadas alcalinamente
Katz	1998	Microestructura de la ceniza volante activada alcalinamente
Davidovits	1999	Química de los sistemas geopoliméricos, tecnología
Roy	1999	Oportunidades y desafíos de los cementos activados alcalinamente

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

Continuación .

Autor	Año	Importancia
Palomo	1999	"Alkali-activated fly ash- a cement for the future"
Gong y Yang	2000	"Alkali-activated red mud-slag cement"
Puertas	2000	"Alkali-activated fly ash-/slag cement"
Bakharev	2001-2002	"Alkali-activated slag concrete"
Palomo y Palacios	2003	Inmovilización de residuos peligrosos
Grutzeck	2004	Formación de zeolitas
Sun	2006	"Sialite technology"
Duxson	2007	"Geopolymer technology: a current state of the art"
Hajimohammadi et al	2008	"One-part geopolymer"
Provis y van Deventer	2009	"Geopolymer: structure, processing, properties and industrial applications"

Tabla II.2.1 – Desarrollo histórico de los conglomerantes activados alcalinamente [45].

Cabe mencionar que en 2014 se publicó: "Alkali activated Materials State of the art Report". RILEM TC 224-AAM, por J. Provis y J.S.J van Deventer [37] . Y en 2015 se ha publicado el libro: "Handbook of Alkali-activated cements, mortars and concretes" de F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo y P. Chindaprasirt.

2.2 Síntesis de los geopolímeros

Los materiales activados alcalinamente o geopolímeros (aunque también se les denomina cementos alcalinos, entre otras nomenclaturas mencionadas) son materiales conglomerantes formados como resultado de un ataque alcalino sobre un material de naturaleza silicoaluminosa, que puede ser amorfo o vítreo, de origen natural o también un subproducto industrial [48] . Cuando se realiza dicha mezcla, el material fragua y endurece, desarrollándose un compuesto con propiedades cementantes. La reacción de geopolimerización es una reacción exotérmica que puede darse en condiciones de presión atmosférica a temperaturas inferiores a 100°C, o incluso a temperatura ambiente [49].



Una de las principales características de la activación alcalina es que tanto los materiales naturales (tales como arcillas o feldespatos) como los subproductos industriales (como la escoria, ceniza volante, etc) pueden ser utilizados como materias primas [45].

En las últimas décadas se han desarrollado una amplia variedad de materiales activados alcalinamente. De acuerdo a la naturaleza de sus componentes cementantes (sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), estos materiales pueden ser agrupados en tres categorías principales: materiales de alto contenido en calcio (modelo 1), materiales con bajo contenido en calcio (modelo 2) y cementos híbridos (modelo 3) [10], [45]. Los procedimientos de activación alcalina difieren en cada categoría.

- Sistema $(\text{Na,K})_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, Modelo 1: en este modelo los materiales contienen un alto contenido en calcio y sílice ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} > 70\%$) como las escorias de alto horno, que son activados bajo condiciones alcalinas relativamente moderadas (es decir, con bajas concentraciones) . En este caso, el principal producto de reacción es el gel tipo C-A-S-H (silicoaluminato de calcio hidratado), que es similar al gel obtenido durante el proceso de hidratación del cemento Portland (C-S-H), con la diferencia que presenta aluminio en su estructura [43], [50]–[52].
- Sistema $(\text{Na,K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, Modelo 2: en este modelo los materiales activados contienen fundamentalmente sílice y alúmina y muy bajas proporciones de calcio. Los materiales utilizados dentro de este segundo procedimiento podrían ser el metacaolín o las cenizas volantes tipo F que presentan un bajo contenido en CaO. En este caso, las condiciones de activación son más agresivas, con concentraciones del medio alcalino más elevadas y temperaturas de curado entre 60 y 200°C. El principal producto de reacción formado, es un polímero alcalino inorgánico y tridimensional: el gel tipo N-A-S-H (silicoaluminato alcalino hidratado), además de algunas estructuras de tipo zeolítico [35], [53]–[56].
- Modelo 3: este tercer modelo de activación alcalina es una combinación de los dos anteriores. El principal producto de hidratación obtenido sería un nuevo conglomerante denominado cemento alcalino híbrido, formado a partir de la

activación alcalina de materiales con contenidos de CaO, SiO₂ y Al₂O₃ >20%. [57]– [60].

Estos materiales híbridos pueden subdividirse a su vez en dos grupos [10], [45]:

- *Grupo A*: incluye los materiales con un bajo contenido de Clinker de cemento Portland y una elevada proporción (>70%) de adiciones minerales como materiales precursores. Por ejemplo: cemento+escoria, cemento+ceniza volante, cemento+escoria+ceniza volante.
- *Grupo B*: incluye las mezclas compuestas por diferentes materiales silicoaluminosos como precursores (no tienen cemento). Por ejemplo: escoria+ceniza volante.

Los productos de reacción obtenidos dentro de este tercer grupo son bastante complejos, ya que existe una mezcla de geles cementantes, incluyendo el gel tipo C-A-S-H (que presenta sodio en su composición) y los geles tipo (N,C)-A-S-H (geles N-A-S-H con alto contenido en calcio) [61], [62].

De acuerdo a Davidovits (1994) los conglomerantes activados alcalinamente son análogos a las zeolitas y requieren condiciones hidrotérmicas similares para su formación. Sin embargo, los tiempos de reacción son mucho más rápidos, por lo que resultan matrices de amorfas a semicristalinas comparadas con la alta cristalinidad presente en las estructuras zeolíticas [41], [63].

El mecanismo general que describe el proceso de activación alcalina se puede adaptar a los diferentes modelos descritos anteriormente. Glukhovsky (en la década de los 50) propone un mecanismo general de activación alcalina de materiales en el que las diferentes etapas que describen la reacción de activación alcalina son las siguientes [43], [45], [60], [64]:

- A) *Destrucción/coagulación*: Esta primera etapa del proceso se caracteriza por la disolución y/o ruptura de los enlaces Si-O-Si, Al-O-Al y Al-O-Si de la materia prima de origen silicoaluminoso, provocado por el incremento del pH en medio acuoso. Hua Xu y J.S.J. Van Deventer [41], [65] sugieren que se trata de una reacción química de hidratación, donde los iones hidroxilo hidrolizan la



superficie de la fuente de silicoaluminato y se disuelve una pequeña parte de Al y Si para formar sus respectivos monómeros.

- B) *Coagulación/condensación*: en esta segunda etapa los productos disgregados se acumulan, formando una estructura de coagulación en la que se producen los procesos de policondensación. La velocidad de policondensación depende del estado de los iones disueltos y de la existencia o no de las condiciones necesarias para que se produzca la precipitación del gel.
- C) *Condensación/cristalización*: la presencia de partículas sin reaccionar del material de origen silicoaluminoso junto con la presencia de las micropartículas resultantes de la condensación, favorecen la precipitación de los conglomerantes activados alcalinamente. La composición mineralógica de la fase inicial, la naturaleza del componente alcalino y las condiciones de endurecimiento determinan cuantitativa y cualitativamente la composición de los productos cristalizados.

Más recientemente, diversos autores han propuesto otros modelos para describir el proceso de geopolimerización basándose en el modelo de Glukhovsky y en las teorías sobre la síntesis de las zeolitas [53].

En 2005, Fernández-Jiménez y A. Palomo propusieron un modelo gráfico para el describir el desarrollo microestructural de los conglomerantes activados alcalinamente basándose en los resultados obtenidos mediante RMN (Resonancia magnética nuclear) y FTIR. La Figura II.2.1 muestra dicho modelo, el cual describe las diferentes etapas presentes en la activación alcalina de silicoaluminatos que son similares a la síntesis de las zeolitas y que están en concordancia con el modelo de Glukhovsky [60].

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

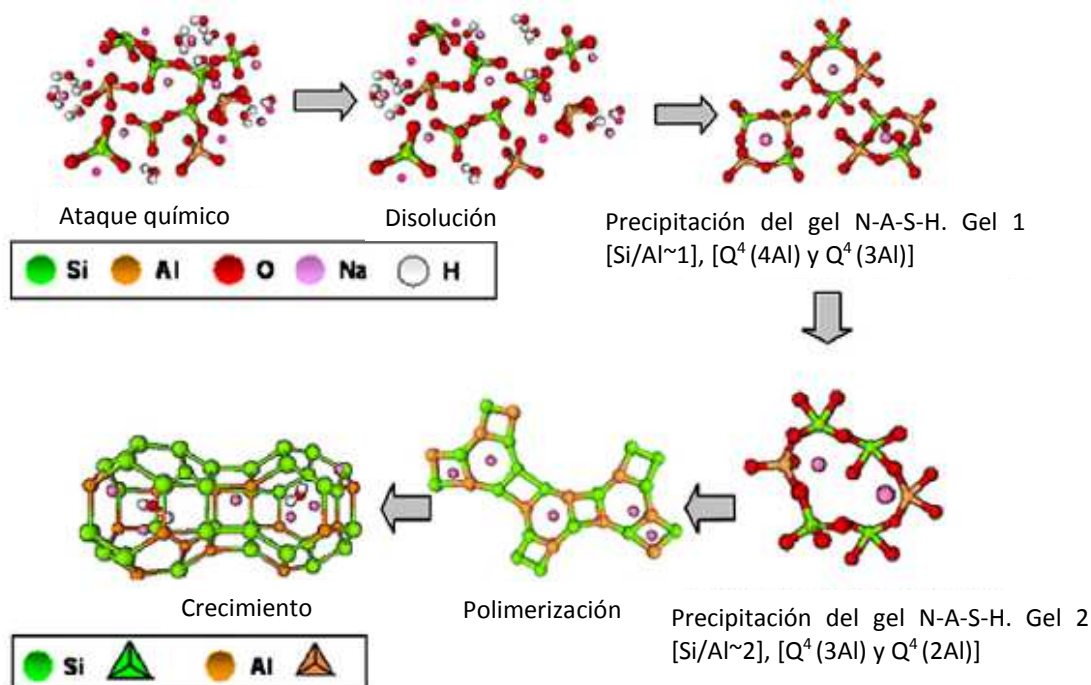


Figura II.2.1 – Modelo descriptivo de la activación alcalina de aluminosilicatos [60].

En el primer paso de este modelo, los componentes vítreos/amorfos de la materia prima de origen silicoaluminoso se disuelven cuando entra en contacto con una solución alcalina ($pH > 10$).

Durante el paso 2, los silicatos y aluminatos se liberan, probablemente en forma de monómeros. La velocidad de disolución depende del pH del medio y de la posible presencia de otros componentes en el sistema.

En el paso 3, las pequeñas moléculas se van aglutinando para formar largas moléculas que precipitan en forma de gel, el cual presenta un menor grado de orden estructural. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante RMN y FTIR, el gel que se forma en esta etapa es un gel rico en aluminio (GEL 1). En este gel, el Si tetraédrico está rodeado por cuatro aluminios tetraédricos ($Q^4(4Al)$). Esto se debe a que los enlaces Al-O son más débiles que los Si-O, y por lo tanto, se disuelven más rápidamente que el silicio.



A medida que avanza la reacción, se van disolviendo más grupos Si-O presentes en la materia prima, favoreciendo la evolución del GEL 1 inicial en un nuevo gel (GEL2) rico en silicio (Paso 4). En este caso, el elevado contenido en Si va a producir estructuras del tipo $Q^4(3Al)$ y $Q^4(2Al)$ [66]. La formación de dichos geles se puede dar de forma simultánea.

Finalmente, la estructura del conglomerante activado alcalinamente, consiste en una red polimérica de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados alternadamente a través de los átomos de oxígeno. El aluminio (III), al tener cuatro átomos de oxígeno en su esfera de coordinación, crea una carga negativa en su entorno, y por lo tanto la presencia de cationes, como K^+ o Na^+ , es esencial para mantener la neutralidad eléctrica en la estructura.

Se han desarrollado otros métodos de síntesis de los geopolímeros, incluyendo el método sol-gel, en el que las fuentes de aluminosilicatos son líquidos en vez de sólidos [67] o el método del estado sólido (solid-state), en donde la fuente de aluminosilicato sólida se calienta junto con el álcali y una vez se haya endurecido, se forma el geopolímero mediante la adición de una pequeña cantidad de agua [68].

Las propiedades del producto final dependerán de diversos factores: Respecto del activador alcalino, es necesario tener en cuenta su grado de alcalinidad, el tipo y naturaleza, la relación Si/catión y la relación especies iónicas/catión, entre otros. En cuanto a la fuente de aluminosilicatos, se presentan variables como la composición química, mineralogía, microestructura, distribución de tamaño de partícula, etc que pueden influir tanto en las propiedades microestructurales como de resistencia mecánica del producto final [69].

A continuación se describen los dos componentes fundamentales de los geopolímeros: el activador alcalino y la materia prima.

2.3 Activadores alcalinos

Los activadores alcalinos que se utilizan normalmente son sales alcalinas o soluciones cáusticas. Glukhovskiy clasifica a los activadores por su composición química, identificando 6 grupos diferentes [45]:

- Disoluciones cáusticas: MOH

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

- Sales ácidas débiles: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
- Silicatos: $M_2O \cdot nSiO_2$
- Aluminatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- Aluminosilicatos: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
- Sales de ácidos fuertes: M_2SO_4

De entre todos ellos, principalmente el NaOH, el Na_2CO_3 y el silicato de sodio son los activadores alcalinos más efectivos desde el punto de vista mecánico y de otras propiedades [50]. Algunos autores han indicado que la mezcla de activadores también tiene un carácter positivo sobre el desarrollo de las propiedades de los conglomerantes activados alcalinamente. Los más utilizados son la mezcla de hidróxido de sodio o potasio con silicato de sodio o potasio, según corresponda [56], [70]–[76]. La adición de los silicatos solubles afecta al grado de polimerización del compuesto formado, incrementando significativamente las propiedades mecánicas del conglomerante. El tiempo de fraguado y la viscosidad también se ven afectados por la utilización de los silicatos solubles. De esta forma, en los sistemas geopoliméricos, el contenido en Al_2O_3 es el que controla el fraguado de estos conglomerantes, y el aumento de la relación SiO_2/Al_2O_3 implica un incremento en el tiempo de fraguado [77]–[80].

Las funciones de las sustancias activadoras deben ser las siguientes:

- Acelerar la solubilización de la materia prima
- Favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad
- Favorecer la formación de una estructura compacta con estos hidratos formados

Únicamente cuando el pH de los activadores alcalinos es superior a 12 se consigue, no sólo la disolución de la materia prima, sino también la formación de compuestos hidratados estables. Como se puede ver en la Figura II.2.2 para el caso de la escoria, a pH ácidos, aunque también sea posible la disolución de la materia prima, los hidratos no son estables y no es posible la formación de una estructura coherente de los mismos [50].

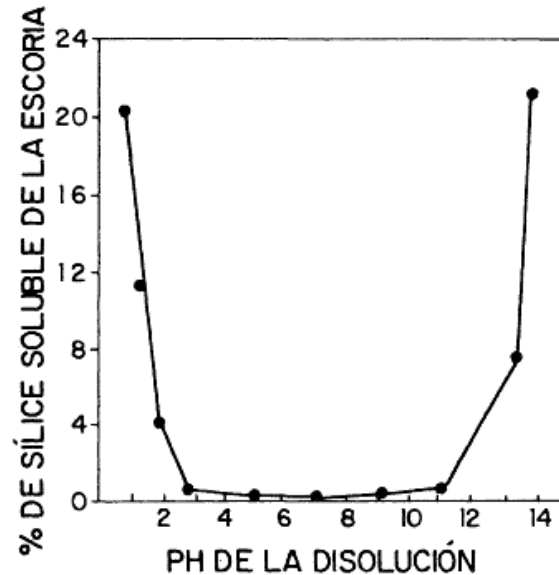


Figura II.2.2 – Cantidad de sílice soluble en función del pH de la disolución activadora [50].

Efecto del tipo de ión alcalino

La elección del tipo de ión alcalino juega un papel importante en todas las etapas del proceso de geopolimerización y en particular durante la etapa de endurecimiento del gel y la formación de cristales, en donde los cationes contribuyen a la formación de la estructura de los geopolímeros [63].

El tamaño del catión afecta a la morfología de la estructura. El K^+ es el responsable de un mayor grado de condensación y de resistencia mecánica del producto final, respecto del Na^+ , cuando se incorporan en la matriz bajo las mismas condiciones. El ión metálico K^+ presenta una mayor basicidad y mayor tamaño, permitiendo una velocidad más alta de disolución y con ello se produce más efectivamente la reacción de policondensación, para la obtención de unas estructuras más resistentes y densas [49], [64], [69], [81], [82]. En realidad existe una cierta controversia respecto a este tema, ya que ciertos investigadores aseguran que el NaOH permite obtener un mayor grado de disolución de minerales naturales, comparado con el KOH [41].

Por otra parte, la formación de productos de naturaleza zeolítica ha sido identificada tanto en sistemas elaborados con NaOH como con KOH, existiendo algunas

investigaciones que afirman la correlación de estas estructuras cristalinas con disminuciones en las resistencias mecánicas [46].

Finalmente, cabe destacar que la elección del tipo de ión alcalino tendrá influencia sobre el tamaño, la forma y la distribución de los poros, sobre la reología y la resistencia de los conglomerantes activados alcalinamente [83].

Efecto de la concentración del activador alcalino

En general, cuanto mayor es la concentración del activador, mayor es la solubilidad de la materia prima, y por lo tanto, mayores serán las resistencias mecánicas obtenidas [75], [84]. Por el contrario, A.Palomo et al [54], afirman que un activador con una concentración de 12M conduce a mejores resultados que una disolución 18M, por lo que existe una concentración óptima.

Es necesario tener en cuenta este factor, ya que ha de tener la concentración suficiente como para que se lleve a cabo el balance de cargas mediante la sustitución del tetraedro de silicio por el de aluminio pero no ha de existir un exceso de álcalis, ya que se podría producir su lixiviación y su reacción con el CO₂ atmosférico, con la consiguiente formación de carbonatos o hidrogenocarbonatos en forma de eflorescencias [40], [85].

2.3.1 Activadores alcalinos alternativos

Como se ha comentado anteriormente, es habitual utilizar como activador alcalino en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente, mezclas de silicatos solubles y soluciones alcalinas. En particular, desde el punto de vista mecánico y de otras propiedades, los activadores más efectivos y utilizados son los que se componen de NaOH y de silicato de sodio (seguidos de la mezcla de KOH y silicato de potasio) [46], [86].

La fabricación del silicato de sodio implica el consumo de grandes cantidades de energía, ya que son necesarias para su formación temperaturas que oscilan en torno a 1300 y 1500 ° C y la emisión de grandes cantidades de CO₂ como producto secundario debido a la calcinación del carbonato sódico (Na₂CO₃) y del cuarzo (SiO₂) [87]–[90]. Este incremento sustancial de la energía involucrada en conglomerantes activados con soluciones de silicato reduce considerablemente su sostenibilidad, por lo que se hace



necesario la evaluación de los actuales activadores alcalinos utilizados en los procesos de geopolimerización, desde un punto de vista de sostenibilidad y la valoración de activadores alternativos más amigables con el medio ambiente.

Existen ciertos estudios que evalúan activadores alcalinos basados en humo de sílice modificado químicamente[91]–[93]. Así mismo, se han estudiado otras fuentes de sílice, tales como subproductos industriales o desechos agrícolas, como los residuos de vidrio o la ceniza de cáscara de arroz, respectivamente, que pueden utilizarse como fuentes de sílice para la elaboración del silicato de sodio/potasio[59], [86], [94]–[97]. El uso de estos materiales no solo implica la valorización de residuos de origen industrial y/o agrícola sino que también minimiza el consumo de energía, el coste y las emisiones de CO₂ que se generan en la producción del silicato comercial [98]. Además de proporcionar mejores propiedades a los conglomerantes activados alcalinamente, como es el caso del uso de residuos de vidrio que mejora la resistencia al ataque químico de los geopolímeros [86] o el uso de la ceniza de cáscara de arroz que confiere una mayor resistencia a elevadas temperaturas respecto de los geopolímeros elaborados con el silicato de sodio comercial [95].

En esta tesis doctoral, se ha utilizado la ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice para la preparación del activador alcalino. A continuación, se describe en detalle este material.

2.3.1.1 La ceniza de cáscara de arroz (CCA)

El arroz es uno de los alimentos más comunes e importantes en el mundo. La producción mundial de arroz en el año 2014 ha sido aproximadamente de 741 millones de toneladas y en España ronda las 750000 toneladas, lo que hace que se coloque como segundo productor de arroz a nivel europeo, detrás de Italia [99].

En la industria arrocera se tiene como subproducto la cascarilla de arroz (CA), la cual corresponde aproximadamente al 20% de la producción de arroz, es decir, que en España se producen aproximadamente 150 000 toneladas de CA. La degradación por compostaje de la cascarilla es lenta y una de las formas de eliminar este residuo es por combustión, donde se genera aproximadamente entre un 13% a 29% de ceniza de cascarilla de arroz (CCA) en base al peso de CA.

La CA es usada como combustible para generación de calor y secado del grano (arroz paddy), generación de energía, rellenos, como sustrato en cultivos hidropónicos y tableros aglomerados, sin embargo, ninguna de las alternativas de uso demanda su producción total, lo que conlleva a que generalmente se convierta en un desecho. La generación de energía y calor a través de la quema de cascarilla de arroz es una alternativa factible desde el punto de vista tecnológico, viable desde el punto de vista económico y ética desde el punto de vista ecológico [96].

La CCA generada de la combustión de CA está compuesta básicamente de sílice (87%-97% en peso de CCA) con pequeñas cantidades de sales inorgánicas y su calidad depende de varios factores como la temperatura de calcinación, los pretratamientos químicos a la CA, el tiempo de combustión, la velocidad de calentamiento, el tipo de horno, etc [96].

De acuerdo a un estudio realizado por L. M. Ordóñez [28], la ceniza de cáscara de arroz mantiene su estructura amorfa cuando se calcina a 600°C, independientemente del tiempo de exposición a dicha temperatura. Sin embargo, cuando la temperatura es de 700°C y el tiempo de exposición alcanza las 60 horas, la sílice amorfa comienza a reordenarse. El estado cristalino de la sílice no solo depende de la temperatura y tiempo de calentamiento durante el proceso de combustión, sino que también depende de los componentes minoritarios de la ceniza, que pueden actuar como catalizadores y estabilizadores del cambio de fase entre las distintas estructuras cristalinas que puede presentar la sílice. Por otra parte, si la temperatura de combustión es superior (800°C), entre las 5 y 10 horas de calentamiento se observa una ligera cristalización de la sílice amorfa. A 1000°C el crecimiento cristalino se produce más rápidamente.

Al igual que se ha estudiado la incorporación de puzolanas al cemento, como el humo de sílice, la ceniza volante y las escorias de alto horno, entre otros, a finales de los años 70 se comenzó a estudiar la posible incorporación de la ceniza de cáscara de arroz como adición al hormigón, ya que durante el proceso de combustión se obtiene una ceniza de alto contenido en sílice, la cual constituye un material puzolánico que la industria cementera es capaz de consumir [28]. En investigaciones desarrolladas hasta el momento se han obtenido resultados muy positivos y en un futuro próximo, la ceniza de cáscara de arroz será uno de los más importantes subproductos utilizados en ingeniería Civil, debido a sus altas prestaciones como material puzolánico [100]–[105].



Además de la incorporación de la CCA en matrices de cemento Portland, otra de las vías de reutilización de la CCA es en los conglomerantes activados alcalinamente, tanto como fuente de sílice para la preparación del activador alcalino, como parte de la materia prima.

Existen algunas investigaciones en las que se incorpora la CCA junto con otra puzolana como materia prima a activar durante en el proceso de geopolimerización. Es el caso de la investigación realizada por Jian He et al [106], en donde estudian las propiedades mecánicas, microestructurales y las reacciones de geopolimerización en conglomerantes activados alcalinamente a base de ceniza de cáscara de arroz (con alto contenido en sílice) y lodos rojos (con alto contenido en aluminio). Además existen trabajos en los que se utilizan otras puzolanas como la ceniza volante o la tierra de diatomeas junto con la ceniza de cáscara de arroz para la formación de conglomerantes activados alcalinamente [107]–[113].

Por otra parte, y mucho más novedoso, es la utilización de la ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice en la elaboración del activador alcalino. Se pueden ver en la literatura algunos trabajos en los que se elaboran soluciones de silicato de sodio a partir de la CCA [96], pero más concretamente para la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente existen pocos trabajos, uno de ellos realizado por el grupo de investigación en el que se desarrollan los trabajos de la presente Tesis Doctoral [94], en donde se realiza un estudio de la sílice disuelta cuando se somete la mezcla de CCA y NaOH a reflujo y una valoración de la resistencia mecánica de morteros elaborados a partir de la CCA sometida a distintos tiempos de reflujo, cuando el curado se realiza a alta temperatura, obteniéndose resistencias a compresión entre 31 y 41 MPa, lo que es similar a la resistencia a compresión obtenida a partir del mortero control elaborado mediante una mezcla de silicato de sodio e hidróxido de sodio comercial. Otro trabajo de investigación lo realizan S. A Bernal et al [95], en donde se estudia el comportamiento frente a altas temperaturas de los conglomerantes activados alcalinamente a base de escoria, cuyo activador alcalino se realiza mediante la mezcla de NaOH y CCA. Estos sistemas presentan resistencias a compresión superiores (≥ 100 MPa a 28 días de curado) a los elaborados con silicato de sodio comercial, y frente a altas temperaturas, mantienen la resistencia superior a 50 MPa hasta los 800°C frente a los 600°C de los sistemas con silicato de sodio comercial.

Por otro lado, J. M. Mejía et al [114] han desarrollado sistemas cementicios de cenizas volantes y escorias activados alcalinamente, utilizando la ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice. En este caso, se obtienen resistencias a compresión de hasta 42 MPa a 7 días, que si bien no superan a las obtenidas con el silicato de sodio comercial, superan ampliamente las obtenidas a partir de materiales producidos con base exclusivamente de cemento Portland, a la misma edad de curado.

2.4 Materia prima

En teoría, cualquier material inorgánico compuesto por sílice y alúmina en estado amorfo podría ser activado alcalinamente [115]. Dentro de estos materiales se pueden incluir residuos agrícolas y/o industriales, materiales industriales o productos de síntesis.

Las materias primas más comúnmente utilizadas para la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente son la escoria (de diversas procedencias y naturaleza) [116]–[121], ceniza volante procedente de la combustión del carbón [56], [71], [122]–[125] y arcilla calcinada (normalmente metacaolín) [72], [73], [126], [127]. Así como también una combinación de las mismas [78], [128]–[131].

Los geopolímeros también han sido sintetizados mediante otro tipo de materiales basados principalmente en precursores sintéticos. No obstante, como han sido menos utilizados que los materiales citados anteriormente, se limitan a procesos de laboratorio y todavía se necesita profundizar en su estudio para que sean aplicables de forma industrial [16], [61], [132].

Las cenizas volcánicas y ciertas puzolanas naturales son también materiales silicoaluminosos susceptibles de ser activados alcalinamente [45], [133]. Además, se han reportado estudios utilizando minerales naturales [41], [65], [134]–[138], y residuos de diversa procedencia como residuos de construcción [139]–[144], residuos de vidrio [40], [84], [145], residuos procedentes de la industria petroquímica, como es el catalizador gastado de craqueo catalítico [22], [24], [75], [76], [146], [147], que es el principal precursor utilizado para la realización de este trabajo de investigación.

Cabe mencionar que se han llevado a cabo diversas investigaciones en las que se adicionan pequeñas cantidades de hidróxido de calcio o cemento Portland en la



preparación de los conglomerantes activados alcalinamente [61], [148]–[150], en donde se ha conseguido un incremento en las resistencias mecánicas del conglomerante.

Las propiedades finales de los conglomerantes activados alcalinamente dependerán de forma directa de la naturaleza, composición, mineralogía y del grado de finura de la materia prima, pudiendo mejorar las propiedades de los conglomerantes obtenidos [64].

2.4.1 El catalizador gastado de craqueo catalítico

La demanda de los productos derivados del petróleo está en aumento constante, especialmente en el campo de los combustibles. El craqueo (cracking/ desintegración), es el proceso básico utilizado para aumentar el rendimiento y la calidad de las gasolinas. Existen tres tipos principales de craqueo:

- *Pirólisis*: o desintegración térmica, empleado principalmente en operaciones de coquificación y reducción de viscosidad.
- *Craqueo catalítico*: se emplea principalmente para fabricar gasolinas, olefinas C3/C4 e isobutano, por lo general mediante descomposición selectiva de destilados pesados con la ayuda de catalizadores.

Los procesos principales de craqueo catalítico son en lecho fijo, en lecho móvil y fluido. Este último desbancó los procesos de pirólisis y a los de craqueo catalítico de lecho fijo y móvil.

- *Hidrólisis*: en ella se emplea un catalizador diferente que en el caso del craqueo catalítico y un ambiente de hidrógeno a presiones totales de entre 50 y 170 atmósferas.

Las sustancias empleadas como catalizadores en las unidades de desintegración catalítica modernas, son generalmente de naturaleza cristalina y algunas veces se denominan catalizadores zeolíticos, debido a que son silicatos modificados de alúmina hidratados con estructuras muy abiertas conteniendo túneles o cavidades [147].

Más de 400 refinerías de petróleo en todo el mundo refinan el petróleo crudo a través de las unidades de craqueo catalítico fluido y aproximadamente 160000 toneladas de

residuos de catalizador gastado se producen cada año en la industria petroquímica. Estos catalizadores se van degradando con su uso, por lo que a largo plazo no es posible su reutilización debido a daños irreversibles en el material zeolítico. Por ello, el residuo de catalizador gastado podría exceder las 200 000 toneladas anuales a corto plazo [75].

Durante las reacciones de craqueo, la superficie de las partículas del catalizador gastado de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), puede ser contaminada con diferentes cationes (como por ejemplo: Ni, V, Fe, Cu, Na...) y el coque (carbono) es depositado en niveles de ppm o incluso superiores. De acuerdo con el Catálogo Europeo de Residuos (94/3EEC), el FCC se encuentra clasificado como residuo no peligroso que se puede depositar en vertedero [75].

Debido a su alto contenido de SiO_2 y Al_2O_3 , este residuo ha sido reutilizado a nivel industrial como parte del proceso de clinkerización de cemento Portland [151], como árido fino para morteros [152], como sustituto del caolín en la industria cerámica [153], como materia prima para la síntesis de algunas zeolitas o para la extracción de Al_2O_3 activa [154], [155], en la producción de ladrillos a través de procesos de sinterización [156], en la industria refractaria [157] y como material puzolánico en matrices de cemento Portland [21]–[23], [26], [158].

La inclusión del FCC como puzolana en matrices de cemento Portland conduce a un incremento en la resistencia a compresión de morteros y a una mejora de la durabilidad de los mismos como consecuencia de su elevada reactividad con el Ca(OH)_2 .

Otra de las vías de reutilización de este residuo que se está llevando a cabo en los últimos años, es como materia prima en la activación alcalina. El grupo de investigación al que pertenece la autora de la presente Tesis Doctoral, ha realizado estudios sobre la incorporación del FCC en conglomerantes activados alcalinamente [45], [75], [76], [94], [146], [159], en donde se demuestra que este residuo proporciona conglomerantes activados alcalinamente mecánicamente estables y con matrices compactas, tanto si se realizan curados a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas. Se alcanzan resistencias mecánicas superiores a los 60 MPa, con unas condiciones de curado y dosificación previamente fijadas.



2.5 Condiciones de curado

El proceso de curado es uno de los pasos más importantes en la síntesis de los geopolímeros y puede afectar de forma significativa en las propiedades del producto final [160]. El tiempo de curado y la temperatura son variables clave para ello. El rango de temperaturas de curado utilizado es muy amplio, ya que va desde temperatura ambiente [64] hasta los 100°C [117], [129], [161]. Los tiempos de curado también varían desde unas horas hasta los 28 días, edad que puede ser comparable con el cemento Portland convencional [162].

Por lo general, las muestras son tapadas durante el proceso de curado [76], o bien son curadas bajo condiciones de humedad controladas con el fin de evitar una evaporación de agua excesiva durante el proceso de fraguado de los geopolímeros, efecto que podría disminuir la resistencia y provocar la fisuración de la muestra [163].

2.6 Durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente

En los últimos años se ha producido un creciente interés por los conglomerantes alternativos al cemento Portland con el fin de mitigar la huella de carbono asociada a la industria de la construcción. Los conglomerantes activados alcalinamente son materiales sin clinker que pueden presentar rendimientos similares o superiores a los obtenidos cuando se utiliza el cemento Portland convencional [159].

Sin embargo, estos materiales presentan una gran limitación que es la durabilidad en servicio. Para poder solventar este problema de durabilidad a largo plazo, se han llevado a cabo estudios en los que se somete a los materiales a métodos acelerados de envejecimiento que simulan procesos naturales [46].

La durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente depende de la microestructura de los productos de reacción formados en cada sistema que a su vez dependen del tipo de materia prima, de la naturaleza y concentración del activador y también del tipo de curado del material. Los sistemas con alto contenido en calcio, por lo general, presentan una estructura formada principalmente por el gel tipo C-A-S-H, que presenta menor porosidad que el gel formado en sistemas pobres en calcio y la

porosidad es uno de los factores principales que afectan a la penetración de agentes agresivos [164].

El efecto del ataque por sulfatos en los conglomerantes activados alcalinamente depende del tipo de catión que acompañe a la sal. Existen investigaciones en las que se demuestra un buen comportamiento frente a soluciones de sulfato de sodio pero no en soluciones de magnesio [164]. Estos materiales presentan buen comportamiento frente a la penetración de cloruros, ácido sulfúrico, ácido acético, al agua de mar, a ciclos de hielo deshielo o frente a elevada temperatura [95], [165]–[173]. Sin embargo, hay cierta controversia en los resultados de las investigaciones ya que existen múltiples materiales, dosificaciones y combinaciones en lo que respecta a la elaboración de los conglomerantes activados alcalinamente y por tanto diferente comportamiento frente al mismo ataque [45], [174], [175].

Uno de los principales problemas que presentan estos materiales es la carbonatación [176]–[178], que genera mayor corrosión de las armaduras de un hormigón geopolimérico cuanto mayor cantidad de calcio tenga el precursor, así como también se genera una mayor porosidad y una reducción de resistencias mecánicas.

La presencia de eflorescencias [179], [180] cuando se someten estos materiales a ambientes agresivos, como por ejemplo a ciertas sales, es otro de los problemas observados.

Otro de los grandes problemas de los conglomerantes activados alcalinamente es la retracción por secado [181], [182], presentando fisuras y provocando una disminución de resistencias mecánicas

2.7 Aplicaciones de los conglomerantes activados alcalinamente

En las últimas tres décadas han sido sugeridas numerosas aplicaciones para los conglomerantes activados alcalinamente. La combinación de sus propiedades y los métodos de elaboración los hace muy versátiles con prometedoras aplicaciones en numerosas industrias, incluyendo la industria de la construcción como materiales avanzados, resistentes al fuego, refractarios y para la inmovilización de residuos o estabilización de suelos [45], [46], [163], [183].



Particularmente en la industria de la construcción, hace más de 50 años que se comenzaron a utilizar los cementos alcalinos. La eficiencia de estos materiales ha sido ampliamente demostrada por una investigación exhaustiva llevada a cabo en países como Rusia, Ucrania, Polonia, Finlandia, Japón, China, Estados Unidos, Canadá, India, Australia, Reino Unido entre otros [10], [43].

Algunas aplicaciones de los geopolímeros se describen a continuación:

- Debido a su rápido fraguado y desarrollo de resistencia mecánica, los geopolímeros se han utilizado como materiales de reparación rápida en albañilería, como por ejemplo en pistas de aeropuertos o en arqueología [45], [184].
- Fabricación de tejas, ladrillos, tuberías o ciertos elementos expuestos a elevadas temperaturas por ejemplo en la industria aeronáutica [163].
- Construcción de aceras o senderos en Australia, en donde existe una planta de hormigón geopolimérico (E-Crete™) [10], así como la construcción de numerosos elementos prefabricados.
- Construcción de un edificio de 9 plantas en Mariupol, Ucrania (1960) y construcción del primer edificio de viviendas de 20 plantas con hormigón activado alcalinamente en Lipetsk (Federación de Rusia, 1987-1989) [10], [43].
- Construcción de un edificio de oficinas de 6 plantas en China, 1988 [43].
- En Rusia y Ucrania existen un número sustancial de normas nacionales de industrialización y comercialización de este tipo de cementos alcalinos. Las autoridades de la URSS han aprobado oficialmente el uso de los cementos alcalinos para la construcción de todo tipo de estructuras, al igual que el cemento Portland. En 2009 se aprobó en Ucrania una norma de regulación de cementos alcalinos (Ukrainian standard DSTU B V.2.7-181:2009) [10].
- En la industria del automóvil, los geopolímeros han sido utilizados como escudo térmico en los tubos de escape de los coches de Fórmula 1 [183].

3_REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. M. I. Mahlia, "Emissions from electricity generation in Malaysia," *Renewable Energy*, vol. 27, no. 2, pp. 293–300, Oct. 2002.

- [2] X. F. Zhang, S. Y. Zhang, Z. Y. Hu, G. Yu, C. H. Pei, and R. N. Sa, "Identification of connection units with high GHG emissions for low-carbon product structure design," *Journal of Cleaner Production*, vol. 27, pp. 118–125, May 2012.
- [3] World Meteorological Organization, "Greenhouse gas bulletin," 10, Sep. 2014.
- [4] D.-Y. Oh, T. Noguchi, R. Kitagaki, and W.-J. Park, "CO₂ emission reduction by reuse of building material waste in the Japanese cement industry," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, pp. 796–810, Oct. 2014.
- [5] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, and A. Bahadori, "Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry," *Journal of Cleaner Production*, vol. 51, pp. 142–161, Jul. 2013.
- [6] "Informe estadístico FICEM 2013." .
- [7] J. Deja, A. Uliasz-Bochenczyk, and E. Mokrzycki, "CO₂ emissions from Polish cement industry," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. 4, pp. 583–588, Jul. 2010.
- [8] A. Hasanbeigi, C. Menke, and L. Price, "The CO₂ abatement cost curve for the Thailand cement industry," *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, no. 15, pp. 1509–1518, 2010.
- [9] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, and A. Jullien, "Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation," *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, no. 5, pp. 478–485, Mar. 2010.
- [10] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, and A. Fernández-Jiménez, "A review on alkaline activation: new analytical perspectives," *Materiales de Construcción*, vol. 64, no. 315, 2014.
- [11] Laurent Barcelo, John Kline, Gunther Walenta, and Ellis Gartner, "Cement and carbon emissions," *Materials and Structures*, vol. 47, pp. 1055–1065, 2014.
- [12] S. Ioannou, L. Reig, K. Paine, and K. Quillin, "Properties of a ternary calcium sulfoaluminate–calcium sulfate–fly ash cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 56, pp. 75–83, Feb. 2014.
- [13] S. Ioannou, K. Paine, L. Reig, and K. Quillin, "Performance characteristics of concrete based on a ternary calcium sulfoaluminate–anhydrite–fly ash cement," *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 196–204, Enero 2015.
- [14] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, Sep. 2004.



- [15] M. A. A. Abd Elaty and M. F. Ghazy, "Performance of Portland cement mixes containing silica fume and mixed with lime-water," *HBRC Journal*, vol. 10, no. 3, pp. 247–257, Diciembre 2014.
- [16] M. Radlinski and J. Olek, "Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume," *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 4, pp. 451–459, Abril 2012.
- [17] B. W. Langan, K. Weng, and M. A. Ward, "Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 7, pp. 1045–1051, Jul. 2002.
- [18] A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, and M. Zajac, "Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder," *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 374–382, Enero 2015.
- [19] K. Celik, C. Meral, A. Petek Gursel, P. K. Mehta, A. Horvath, and P. J. M. Monteiro, "Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder," *Cement and Concrete Composites*, vol. 56, pp. 59–72, Feb. 2015.
- [20] P. C. Jacoby and F. Pelisser, "Pozzolanic effect of porcelain polishing residue in Portland cement," *Journal of Cleaner Production*.
- [21] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, and L. Soriano, "Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland," *Materiales de Construcción*, vol. 59, no. 296, pp. 37–52, 2009.
- [22] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, and S. Velázquez, "Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 4, pp. 603–609, Abril 2003.
- [23] M. V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, E. Peris-Mora, C. Vunda, S. Velázquez, and L. Soriano, "El catalizador gastado de craqueo catalítico adicionado al cemento Portland: las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica." VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia, 2002.
- [24] L. Soriano, "Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC).," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2007.

- [25] A. M. Rashad, "Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on Portland cement," *Construction and Building Materials*, vol. 72, pp. 340–357, Diciembre 2014.
- [26] J. García Martí, M. V. Borrachero, J. Payá, D. A. Bedoya, and J. Monzó, "Utilización de residuos agrícolas e industriales en la elaboración de hormigones no convencionales." VI Congreso Universidad y Cooperación al desarrollo. Valencia, Abril 2013.
- [27] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, E. Peris-Mora, and L. M. Ordóñez, "Studies on crystalline rice husk ashes and the activation of their pozzolanic properties." WASCON, Leeds (United Kingdom), 2000.
- [28] L. M. Ordóñez, "Reutilización de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción: valorización y optimización de sus propiedades puzolánicas," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2007.
- [29] G. C. Cordeiro, R. D. Toledo Filho, L. M. Tavares, and E. M. R. Fairbairn, "Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars," *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, no. 5, pp. 410–418, May 2008.
- [30] M. Frías, E. Villar, and H. Savastano, "Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture," *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, no. 4, pp. 490–496, Abril 2011.
- [31] F. Baeza, J. Payá, O. Galao, J. M. Saval, and P. Garcés, "Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars," *Construction and Building Materials*, vol. 66, pp. 645–653, 2014.
- [32] R. Méndez, J. Tábor, M. V. Borrachero, J. Payá, and J. Monzó, "Optimización de mezclas cal-puzolana destinadas a la construcción de materiales prefabricados no convencionales." III Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción, Nov-2010.
- [33] M. Frías, H. Savastano, E. Villar, M. I. Sánchez de Rojas, and S. Santos, "Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes," *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 9, pp. 1019–1023, Oct. 2012.
- [34] E. Zornoza, P. Garcés, J. Payá, and M. A. Climent, "Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 2, pp. 126–139, Feb. 2009.



- [35] R. Siddique and J. Klaus, "Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review," *Applied Clay Science*, vol. 43, no. 3–4, pp. 392–400, Mar. 2009.
- [36] M. Zahedi, A. A. Ramezani pour, and A. M. Ramezani pour, "Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration," *Construction and Building Materials*, vol. 78, pp. 354–361, Mar. 2015.
- [37] John L. Provis and Jannie S. J. van Deventer, *Alkali activated materials: State of the Art Report, RILEM TC 224-AAM*. Springer, 2014.
- [38] J. Davidovits, "Geopolymer: inorganic polymeric new materials," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, pp. 1633–1653, 1991.
- [39] D. M. Roy, "Alkali-activated cements Opportunities and challenges," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 2, pp. 249–254, Feb. 1999.
- [40] M. M. Tashima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2012.
- [41] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, no. 3, pp. 247–266, Jun. 2000.
- [42] Xu Chen, Amr Meawad, and Leslie J. Struble, "Method to Stop Geopolymer Reaction," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 10, pp. 3270–3275, 2014.
- [43] Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, and Della Roy, *Alkali- Activated Cements and Concretes*. Taylor & Francis, 2006.
- [44] F. Pacheco-Torgal, "Introduction to Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes," in *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 1–16.
- [45] F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, and P. Chindaprasirt, *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing, 2015.
- [46] John L. Provis and Jannie S. J. van Deventer, Eds., *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [47] Joseph Davidovits, *Geopolymer. Chemistry and Applications*. Institut Géopolymère 16 rue Galilée F-02100 Saint-Quentin France, 2008.

- [48] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker, "Advances in alternative cementitious binders," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, Diciembre 2011.
- [49] K. Sakkas, D. Papias, P. P. Nomikos, and A. I. Sofianos, "Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnels linings," *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 43, pp. 148–156, Jul. 2014.
- [50] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro," *Materiales de Construcción*, vol. 45, no. 239, 1995.
- [51] P. L. Pratt, S.-D. Wang, X.-C. Pu, and K. L. Scrivener, "Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems," *Advances in Cement Research*, vol. 7, no. 27, pp. 93–102, Jul. 1995.
- [52] T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, "Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 9, pp. 1367–1374, Sep. 2000.
- [53] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *J Mater Sci*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, May 2007.
- [54] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, Agosto 1999.
- [55] M. Criado, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products," *Fuel*, vol. 84, no. 16, pp. 2048–2054, Nov. 2005.
- [56] M. C. Bignozzi, S. Manzi, M. E. Natali, W. D. A. Rickard, and A. van Riessen, "Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of Na₂O/SiO₂ ratio," *Construction and Building Materials*, vol. 69, pp. 262–270, Oct. 2014.
- [57] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, and A. Palomo, "Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages," *Cement and Concrete Composites*, vol. 39, pp. 82–92, May 2013.
- [58] S. A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, F. Ruiz, H. Quiñones, and J. L. Provis, "High-temperature performance of mortars and concretes based on alkali-activated slag/metakaolin," *Materiales de Construcción*, vol. 62, no. 308, pp. 471–488, 2012.



- [59] J. M. Mejía, R. Mejía de Gutiérrez, and F. Puertas, "Rice husk ash as a source of silica in alkali-activated fly ash and granulated blast furnace slag systems," *Materiales de Construcción*, vol. 63, no. 311, pp. 361–375, 2013.
- [60] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, Jul. 2011.
- [61] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and D. E. Macphee, "Effect of calcium additions on N-A-S-H cementitious gels," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 93, no. 7, pp. 1934–1940, Jul. 2010.
- [62] I. Garcia-Lodeiro, D. E. Macphee, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 147–153, 2009.
- [63] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Minerals Engineering*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, Nov. 2007.
- [64] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, and S. Rossignol, "Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 408, pp. 43–53, Oct. 2013.
- [65] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymerisation of multiple minerals," *Minerals Engineering*, vol. 15, no. 12, pp. 1131–1139, Diciembre 2002.
- [66] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 91, no. 1–3, pp. 111–119, Abril 2006.
- [67] D. R. M. Brew and K. J. D. MacKenzie, "Geopolymer synthesis using silica fume and sodium aluminate," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 11, pp. 3990–3993, Jun. 2007.
- [68] D. Koloušek, J. Brus, M. Urbanova, J. Andertova, V. Hulinsky, and J. Vorel, "Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers," *J Mater Sci*, vol. 42, no. 22, pp. 9267–9275, Jul. 2007.
- [69] Erich D. Rodríguez, "Efecto de la incorporación de materiales basados en sílice sobre las propiedades de matrices de cemento Pórtland y activadas alcalinamente," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2012.
- [70] E. ul Haq, S. Kunjalukkal Padmanabhan, and A. Licciulli, "Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study," *Ceramics International*, 2013.

- [71] M. Olivia and H. Nikraz, "Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method," *Materials & Design*, vol. 36, pp. 191–198, Abril 2012.
- [72] A. D. Hounsi, G. Lecomte-Nana, G. Djétéli, P. Blanchart, D. Alowanou, P. Kpelou, K. Napo, G. Tchchangbédji, and M. Praisler, "How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers," *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, Part A, pp. 8953–8962, Agosto 2014.
- [73] A. Favier, G. Habert, J. B. d' Espinose de Lacaillerie, and N. Roussel, "Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 48, pp. 9–16, Jun. 2013.
- [74] J. J. Trochez, R. Mejía de Gutiérrez, J. Rivera, and S. A. Bernal, "Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios," *Materiales de Construcción*, vol. 65, no. 317, Mar. 2015.
- [75] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process," *Fuel*, vol. 109, pp. 493–502, Jul. 2013.
- [76] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{FCC}$ ratio on mechanical strength and microstructure," *Fuel*, vol. 108, pp. 833–839, Jun. 2013.
- [77] A. Fernández-Jiménez and F. Puertas, "Alkali-activated slag cements: Kinetic studies," *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 3, pp. 359–368, Mar. 1997.
- [78] J. E. Oh, P. J. M. Monteiro, S. S. Jun, S. Choi, and S. M. Clark, "The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 2, pp. 189–196, Feb. 2010.
- [79] C. Shi and J. Qian, "High performance cementing materials from industrial slags — a review," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 29, no. 3, pp. 195–207, Jun. 2000.
- [80] S. Bernal, R. De Gutierrez, S. Delvasto, and E. Rodriguez, "Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 2, pp. 208–214, Feb. 2010.
- [81] J. G. S. van Jaarsveld and J. S. J. van Deventer, "Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38, no. 10, pp. 3932–3941, 1999.



- [82] J. W. Phair and J. S. J. Van Deventer, "Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 66, no. 1–4, pp. 121–143, Sep. 2002.
- [83] P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, O. Diat, J. Jestin, J. Causse, D. Lambertin, and S. Rossignol, "Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 47, pp. 316–324, Jan. 2014.
- [84] M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, "Alkali activation of vitreous calcium aluminosilicate derived from glass fiber waste," *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 1, no. 3, pp. 83–93, 2012.
- [85] F. Škvára, V. Šmilauer, P. Hlaváček, L. Kopecký, and Z. Cílová, "A weak alkali bond in (N,K)-A-S-H gels: Evidence from leaching and modeling," *Journal Ceramics-Silikáty*, vol. 56, no. 4, pp. 374–382, 2012.
- [86] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, "Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation," *Journal of Cleaner Production*, vol. 90, pp. 397–408, Mar. 2015.
- [87] A. S. Brykov and V. I. Korneev, "Production and usage of powdered alkali metal silicate hydrates," *Metallurgist*, vol. 52, no. 11–12, pp. 648–652, Apr. 2009.
- [88] J. Larosa-Thomson, P. Gill, B. E. Scheetz, and M. R. Silsbee, "Sodium silicate applications for cement and concrete." Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement: Performance and durability of cementitious materials. Gothenburg, Sweden, 02-Jun-1997.
- [89] M. Fawer, M. Concannon, and W. Rieber, "Life cycle inventories for the production of sodium silicates," *Int. J. LCA*, vol. 4, no. 4, pp. 207–212, Jul. 1999.
- [90] J. Deabriges, "Process for the manufacture of sodium silicate," United States Patent. 4,336,235. 1982.
- [91] V. Živica, "Effectiveness of new silica fume alkali activator," *Cement and Concrete Composites*, vol. 28, no. 1, pp. 21–25, Enero 2006.
- [92] I. Rouseková, A. Bajza, and V. Živica, "Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator," *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 12, pp. 1825–1828, Diciembre 1997.
- [93] V. Živica, "High effective silica fume alkali activator," *Bull Mater Sci*, vol. 27, no. 2, pp. 179–182, Apr. 2004.

- [94] N. Bouzón, J. Payá, M. V. Borrachero, L. Soriano, M. M. Tashima, and J. Monzó, "Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders," *Materials Letters*, vol. 115, pp. 72–74, Enero 2014.
- [95] S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, and J. L. Provis, "Performance at high temperature of alkali-activated slag pastes produced with silica fume and rice husk ash based activators," *Materiales de Construcción*, vol. 65, no. 318, Jun. 2015.
- [96] J. Bejarano, C. Garzón, R. Mejía de Gutiérrez, S. Delvasto, and M. Gordillo, "Obtención de soluciones de silicato de sodio a partir de cenizas de cascarilla de arroz." II Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción, Valencia, 2010.
- [97] F. Puertas and M. Torres-Carrasco, "Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation," *Cement and Concrete Research*, vol. 57, pp. 95–104, Mar. 2014.
- [98] K.-H. Yang, Y.-B. Jung, M.-S. Cho, and S.-H. Tae, "Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete," *Journal of Cleaner Production*.
- [99] "<http://www.fao.org/economic/est/publications/publicaciones-sobre-el-arroz/seguimiento-del-mercado-del-arroz-sma/es/>."
- [100] S. K. Antiohos, V. G. Papadakis, and S. Tsimas, "Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness," *Cement and Concrete Research*, vol. 61–62, pp. 20–27, Jul. 2014.
- [101] W. Chalee, T. Sasakul, P. Suwanmaneechot, and C. Jaturapitakkul, "Utilization of rice husk–bark ash to improve the corrosion resistance of concrete under 5-year exposure in a marine environment," *Cement and Concrete Composites*, no. 0, 2013.
- [102] R. M. Ferraro and A. Nanni, "Effect of off-white rice husk ash on strength, porosity, conductivity and corrosion resistance of white concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 31, no. 0, pp. 220–225, Jun. 2012.
- [103] B. H. Abu Bakar, M. J. Megat Azmi, and P. J. Ramadhansyah, "Effect of rice husk ash fineness on the chemical and physical properties of concrete," *Magazine of Concrete Research*, vol. 63, no. 5, pp. 313–320, 2011.
- [104] G. Rodríguez de Sensale, "Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials," *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, no. 9, pp. 718–725, Oct. 2010.



- [105] R. Khan, A. Jabbar, I. Ahmad, W. Khan, A. N. Khan, and J. Mirza, "Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 30, pp. 360–365, May 2012.
- [106] J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu, and G. Zhang, "Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites," *Cement and Concrete Composites*, vol. 37, pp. 108–118, Mar. 2013.
- [107] A. Kusbiantoro, M. F. Nuruddin, N. Shafiq, and S. A. Qazi, "The effect of microwave incinerated rice husk ash on the compressive and bond strength of fly ash based geopolymer concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 36, no. 0, pp. 695–703, Nov. 2012.
- [108] A. Nazari, "Experimental study and computer-aided prediction of percentage of water absorption of geopolymers produced by waste fly ash and rice husk bark ash," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 110–111, pp. 74–81, Jul. 2012.
- [109] H. Bohlooli, A. Nazari, G. Khalaj, M. M. Kaykha, and S. Riahi, "Experimental investigations and fuzzy logic modeling of compressive strength of geopolymers with seeded fly ash and rice husk bark ash," *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 3, pp. 1293–1301, Abril 2012.
- [110] Ali Nazari and Arash Famil Rohani, "Alkali-activated geopolymer produced by seeded fly ash and rice husk bark ash," *Advances in Cement Research*, vol. 24, no. 5, pp. 301–309, 2012.
- [111] A. Nazari, A. Bagheri, and S. Riahi, "Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 24, pp. 7395–7401, Sep. 2011.
- [112] S. Detphan and P. Chindapasirt, "Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 16, no. 6, pp. 720–726, 2009.
- [113] K. Pimraksa, P. Chindapasirt, A. Rungchet, K. Sagoe-Crentsil, and T. Sato, "Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 21, pp. 6616–6623, Agosto 2011.
- [114] J. M. Mejía, R. Mejía de Gutiérrez, and F. Puertas, "Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente," *Materiales de Construcción*, vol. 63, no. 311, pp. 361–375, 2013.

- [115] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1315–1322, Jul. 2008.
- [116] B. S. Gebregziabihier, R. Thomas, and S. Peethamparan, "Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag," *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 91–102, Enero 2015.
- [117] I. Nikolić, L. Karanović, I. J. Častvan, V. Radmilović, S. Mentus, and V. Radmilović, "Improved compressive strength of alkali activated slag upon heating," *Materials Letters*, vol. 133, pp. 251–254, Oct. 2014.
- [118] F. Puertas, C. Varga, and M. M. Alonso, "Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution," *Cement and Concrete Composites*, vol. 53, pp. 279–288, Oct. 2014.
- [119] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, "A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 12, pp. 2043–2056, Oct. 2011.
- [120] F. Puertas, M. Palacios, A. Gil-Maroto, and T. Vázquez, "Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type," *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 5, pp. 277–284, May 2009.
- [121] C. Duran Atiş, C. Bilim, Ö. Çelik, and O. Karahan, "Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar," *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 548–555, Enero 2009.
- [122] Y. Ma and G. Ye, "The shrinkage of alkali activated fly ash," *Cement and Concrete Research*, vol. 68, pp. 75–82, Feb. 2015.
- [123] S. Riahi, A. Nazari, D. Zaarei, G. Khalaj, H. Bohlooli, and M. M. Kaykha, "Compressive strength of ash-based geopolymers at early ages designed by Taguchi method," *Materials & Design*, vol. 37, pp. 443–449, May 2012.
- [124] D. Sabitha, J. K. Dattatreya, N. Sakthivel, M. Bhuvaneshwari, and S. A. Jaffer Sathik, "Reactivity, workability and strength of potassium versus sodium-activated high volume fly ash-based geopolymers," *Current Science*, vol. 103, no. 11, Diciembre 2012.
- [125] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, and P. Chindaprasirt, "NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature," *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2118–2124, Jun. 2011.



- [126] A. D. Hounsi, G. L. Lecomte-Nana, G. Djétéli, and P. Blanchart, "Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process," *Construction and Building Materials*, vol. 42, pp. 105–113, May 2013.
- [127] I. Lancellotti, M. Catauro, C. Ponzoni, F. Bollino, and C. Leonelli, "Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 200, pp. 341–348, April 2013.
- [128] N. R. Rakhimova, R. Z. Rakhimov, Y. N. Osin, N. I. Naumkina, A. M. Gubaidullina, G. I. Yakovlev, and A. V. Shaybadullina, "Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag–metakaolin cements," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 457, pp. 186–195, Feb. 2015.
- [129] I. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdan, and J. S. J. van Deventer, "Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash," *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, pp. 125–135, Enero 2014.
- [130] N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić, and R. Petrović, "Physical–mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash–blast furnace slag blends," *Ceramics International*, vol. 41, no. 1, Part B, pp. 1421–1435, Enero 2015.
- [131] P. Sukmak, S. Horpibulsuk, and S.-L. Shen, "Strength development in clay–fly ash geopolymer," *Construction and Building Materials*, vol. 40, pp. 566–574, Mar. 2013.
- [132] J. P. Singh, N. P. Bansal, and W. M. Kriven, *Advances in Ceramic Matrix Composites X: Proceedings of the 106th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Indianapolis, Indiana, USA 2004, Ceramic Transactions*. John Wiley & Sons, 2012.
- [133] H. K. Tchakoute, A. Elimbi, E. Yanne, and C. N. Djangang, "Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature," *Cement and Concrete Composites*, vol. 38, pp. 75–81, April 2013.
- [134] J. Moon, S. Bae, K. Celik, S. Yoon, K.-H. Kim, K. S. Kim, and P. J. M. Monteiro, "Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders," *Cement and Concrete Composites*, vol. 53, pp. 97–104, Oct. 2014.
- [135] E. Najafi Kani, A. Allahverdi, and J. L. Provis, "Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan," *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 1, pp. 25–33, Enero 2012.

- [136] D. Bondar, C. J. Lynsdale, N. B. Milestone, N. Hassani, and A. A. Ramezaniapour, "Effect of adding mineral additives to alkali-activated natural pozzolan paste," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 6, pp. 2906–2910, Jun. 2011.
- [137] D. Bondar, C. J. Lynsdale, N. B. Milestone, N. Hassani, and A. A. Ramezaniapour, "Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans," *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, no. 2, pp. 251–260, Feb. 2011.
- [138] R. I. Yousef, B. El-Eswed, M. Alshaaer, F. Khalili, and H. Khoury, "The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymers products," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 1–3, pp. 379–387, Jun. 2009.
- [139] C. Lampris, R. Lupo, and C. R. Cheeseman, "Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants," *Waste Management*, vol. 29, no. 1, pp. 368–373, Enero 2009.
- [140] Z. Sun, H. Cui, H. An, D. Tao, Y. Xu, J. Zhai, and Q. Li, "Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic," *Construction and Building Materials*, vol. 49, pp. 281–287, Diciembre 2013.
- [141] Amitkumar D. Raval, Dr.Indrajit N. Patel, and Prof. Jayeshkumar Pitroda, "Re-use of ceramic industry wastes for the elaboration of eco-efficient concrete," *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, vol. 2, no. 3, pp. 103–105, Jun. 2013.
- [142] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, "Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste," *Construction and Building Materials*, vol. 43, pp. 98–106, Jun. 2013.
- [143] L. Reig, M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, "Alkaline Activation of Ceramic Waste Materials," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, no. 4, pp. 729–736, 2013.
- [144] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, and M. M. Tashima, "A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement," *Materials Letters*, vol. 74, no. 0, pp. 223–225, May 2012.
- [145] M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, "Effect of curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on vitreous calcium aluminosilicate (VCAS)," *Bulletin of Materials Science*, vol. 36, no. 2, pp. 245–249, 2013.



- [146] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)," *Materials Letters*, vol. 80, no. 0, pp. 50–52, Agosto 2012.
- [147] S. Velázquez, "Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudio de sus Propiedades Puzolánicas," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2002.
- [148] H. Khater, "Effect of Calcium on Geopolymerization of Aluminosilicate Wastes," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 24, no. 1, pp. 92–101, 2012.
- [149] A. Nazari, "Compressive strength of geopolymers produced by ordinary Portland cement: Application of genetic programming for design," *Materials & Design*, vol. 43, pp. 356–366, Enero 2013.
- [150] A. Nazari, H. Khanmohammadi, M. Amini, H. Hajiallahyari, and A. Rahimi, "Production geopolymers by Portland cement: Designing the main parameters' effects on compressive strength by Taguchi method," *Materials & Design*, vol. 41, pp. 43–49, Oct. 2012.
- [151] R. J. Schreiber and C. Yonley, "The use of spent catalyst as a raw material substitute in cement manufacturing." Symposium on regeneration, reactivation and reworking of spent catalysts, Denver CO , ETATS-UNIS (28/03/1993) 1993, vol. 38, no1, pp. 97-99.
- [152] N. Su, Z.-H. Chen, and H.-Y. Fang, "Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar," *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, no. 1, pp. 111–118, Feb. 2001.
- [153] A. Escardino, J. Amoros, A. Moreno, and E. Sánchez, "Utilizing the Used Catalyst From Refinery FCC Units as a Substitute for Kaolin in Formulating Ceramic Frits," *Waste Management Research*, vol. 13, pp. 569–578, 1995.
- [154] E. I. Basaldella, R. M. Torres Sánchez, and M. S. Conconi, "Conversion of exhausted fluid cracking catalysts into zeolites by alkaline fusion," *Applied Clay Science*, vol. 42, no. 3–4, pp. 611–614, Enero 2009.
- [155] H. Al-Sheeha, M. Marafi, and A. Stanislaus, "Reclamation of alumina as boehmite from an alumina-supported spent catalyst," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 88, no. 3–4, pp. 59–64, Sep. 2008.
- [156] D. D. SUN, "Stabilization Treatment for Reutilization of Spent Refinery Catalyst into Value-Added Product," *Energy Sources*, vol. 25, no. 6, pp. 607–615, Jun. 2003.

- [157] V. Antonovič, M. Aleknevičius, J. Kerienė, I. Pundienė, and R. Stonys, "Investigating the hydration of deflocculated calcium aluminate cement-based binder with catalyst waste," *J Therm Anal Calorim*, vol. 109, no. 2, pp. 537–544, Feb. 2012.
- [158] J. Payá, J. Monzó, and M. V. Borrachero, "Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 11, pp. 1773–1779, Nov. 1999.
- [159] A. Mellado, C. Catalán, N. Bouzón, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, "Carbon footprint of geopolymeric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route," *Royal Society of Chemistry*, vol. 4, pp. 23846–23852, 2014.
- [160] W. K. Part, M. Ramli, and C. B. Cheah, "An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products," *Construction and Building Materials*, vol. 77, pp. 370–395, Feb. 2015.
- [161] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, "Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos," *Materiales de Construcción*, vol. 56, no. 281, pp. 51–65, 2006.
- [162] M. Sofi, J. S. J. van Deventer, P. A. Mendis, and G. C. Lukey, "Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs)," *Cement and Concrete Research*, vol. 37, no. 2, pp. 251–257, Feb. 2007.
- [163] K. J. D. Mackenzie and M. Welter, "18 - Geopolymer (aluminosilicate) composites: synthesis, properties and applications," in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, I. M. Low, Ed. Woodhead Publishing, 2014, pp. 445–470.
- [164] S. A. Bernal and J. L. Provis, "Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 4, pp. 997–1008, Apr. 2014.
- [165] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, and M. W. Grutzeck, "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 7, pp. 997–1004, Jul. 1999.
- [166] Suresh Thokchom, Partha Ghosh, and Somnath Ghosh, "Resistance of fly ash based geopolymer mortars in sulfuric acid," *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 4, no. 1, pp. 65–70, 2009.



- [167] P. Sun and H.-C. Wu, "Chemical and freeze–thaw resistance of fly ash-based inorganic mortars," *Fuel*, vol. 111, pp. 740–745, Sep. 2013.
- [168] D. M. Roy, W. Jiang, and M. R. Silsbee, "Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 12, pp. 1879–1884, Diciembre 2000.
- [169] T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, "Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 10, pp. 1607–1611, Oct. 2003.
- [170] C. Shi and J. A. Stegemann, "Acid corrosion resistance of different cementing materials," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 5, pp. 803–808, May 2000.
- [171] V. Saraswathy, S. Muralidharan, K. Thangavel, and S. Srinivasan, "Influence of activated fly ash on corrosion-resistance and strength of concrete," *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, no. 7, pp. 673–680, Oct. 2003.
- [172] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A. F. Camões, M. Jamshidi, and Y. Ding, "Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?," *Construction and Building Materials*, vol. 30, pp. 400–405, May 2012.
- [173] Y. Fu, L. Cai, and W. Yonggen, "Freeze–thaw cycle test and damage mechanics models of alkali-activated slag concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 7, pp. 3144–3148, Jul. 2011.
- [174] H. M. Khater, "Effect of cement kiln dust on geopolymer composition and its resistance to sulfate attack," *Green Materials*, vol. 1, pp. 36–46, 2012.
- [175] T. Bakharev, "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 6, pp. 1233–1246, Jun. 2005.
- [176] M. Sufian Badar, K. Kupwade-Patil, S. A. Bernal, J. L. Provis, and E. N. Allouche, "Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes," *Construction and Building Materials*, vol. 61, pp. 79–89, Jun. 2014.
- [177] E. Ul Haq, S. K. Padmanabhan, and A. Licciulli, "In-situ carbonation of alkali activated fly ash geopolymer," *Construction and Building Materials*, vol. 66, pp. 781–786, Sep. 2014.
- [178] B. Pandey, S. D. Kinrade, and L. J. J. Catalan, "Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-

- solidified synthetic metal wastes," *Journal of Environmental Management*, vol. 101, pp. 59–67, Jun. 2012.
- [179] Frantisek Skvára, Tomáš Jílek, and Lubomír Kopecký, "Geopolymer materials based on fly ash," *Ceramics – Silikáty*, vol. 49, no. 3, pp. 195–204, 2005.
- [180] M. A. Salih, A. A. Abang Ali, and N. Farzadnia, "Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste," *Construction and Building Materials*, vol. 65, pp. 592–603, Agosto 2014.
- [181] P. K. Sarker, S. Kelly, and Z. Yao, "Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete," *Materials & Design*, vol. 63, pp. 584–592, Nov. 2014.
- [182] F. Collins and J. G. Sanjayan, "Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 5, pp. 791–798, May 2000.
- [183] M. B. Mohd Salahuddin, M. Norkhairunnisa, and F. Mustapha, "A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers," *Ceramics International*, vol. 41, no. 3, Part B, pp. 4273–4281, Abril 2015.
- [184] Joseph Davidovits, Ed., *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions*. Saint-Quentin, Francia: World Congress Geopolymer 2005.



1_ OBJETIVO GENERAL

La activación alcalina consiste en una reacción química de polimerización donde un material de origen silicoaluminoso, precursor, mezclado con una solución de elevada alcalinidad, activador, forma un material cementante, también conocido como geopolímero o cemento activado alcalinamente.

Esta solución de elevada alcalinidad, en general, suele estar formada por hidróxidos, mezclas de hidróxidos y silicatos o carbonatos. De forma general, mezclas de compuestos con elevada alcalinidad son capaces de disolver los materiales silicoaluminosos presentes en el precursor.

Si bien como se ha comentado en el Capítulo I_Introducción, la utilización de geopolímeros o cementos activados alcalinamente supone mejoras medioambientales respecto al uso del cemento Portland, la utilización de materias primas como precursores y reactivos químicos de síntesis como activadores supone también un coste económico y medioambiental elevado.

Por este motivo, el trabajo de investigación que se presenta, pretende abrir un camino en la utilización simultánea de residuos, en la preparación de geopolímeros para su uso como conglomerantes inorgánicos en construcción, utilizando como precursores, residuos como el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) entre otros y activadores obtenidos también a partir de residuos como la ceniza de cáscara de arroz (CCA).

Así pues, como **objetivo general de este trabajo de investigación, se plantea la preparación de conglomerantes activados alcalinamente, en donde se utilizará la ceniza de cáscara de arroz (y por comparación, otro tipo de materiales), como fuente de sílice**

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

en la preparación de la solución de elevada alcalinidad, para la fabricación de geopolímeros, utilizando diversos residuos industriales como agentes precursores.



2_ OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Caracterización de los residuos y materiales utilizados en el trabajo.
- Estudiar distintos sistemas para la obtención de activadores alcalinos a partir de la ceniza de cáscara de arroz (reflujo, digestión a presión, baño termostático), calculando gravimétricamente la sílice disuelta.
- Comparación de las propiedades de pastas y morteros geopoliméricos obteniendo la solución activadora a partir de mezclas de hidróxidos y silicatos de sodio de síntesis y a partir de la ceniza de cáscara de arroz (CCA) e hidróxido de sodio, a distintos tiempos y temperaturas de curado, utilizando como precursor un residuo industrial derivado de la industria del petróleo que es un catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC).
- Preparación de geopolímeros mediante la utilización de sales potásicas en la elaboración del activador alcalino.
- Utilización de residuos cerámicos, de hormigón y escorias como precursores en la elaboración de geopolímeros elaborados a partir de la ceniza de cáscara de arroz y a partir de hidróxidos y silicatos de sodio de síntesis.
- Preparación de bloques de hormigón geopolimérico para su uso en construcción a partir de FCC como precursor y mezclas de NaOH y CCA como activador.

1_ MATERIALES

Para llevar a cabo este trabajo de investigación, se han utilizado los materiales que se describen a continuación.

1.1 Ceniza de cáscara de arroz

La ceniza de cáscara de arroz se ha utilizado como fuente de sílice para la preparación de la solución activadora, que junto con un material silicoaluminoso, constituirán los conglomerantes activados alcalinamente o geopolímeros. La ceniza de cáscara de arroz ha sido suministrada por la empresa Maicerías Españolas DACSA S. A. (Valencia, España). Dicha empresa dispone de un sistema de cogeneración de energía, para lo que utiliza como combustible la cascarilla de arroz, generando energía y como residuo la ceniza de cascarilla de arroz. Esta ceniza ha sido utilizada en su estado original, tal y como se obtiene de la planta de cogeneración, y también ha sido utilizada después de un proceso de molienda. El proceso de molienda se ha llevado a cabo en la empresa Infraestructuras Balalva S. L. (Castellón, España). El tiempo de molienda fue de 4 horas.

En el Capítulo V_ 1: Caracterización físicoquímica, de la presente Tesis Doctoral, se describen las propiedades físico-químicas de la ceniza de cáscara de arroz utilizada.

1.2 Sikron

El sikron es el nombre comercial de un cuarzo finamente molido, que ha sido utilizado como fuente de sílice cristalina en la preparación de activadores alcalinos, a modo de comparación, para observar la cantidad de sílice cristalina que se disuelve en las condiciones experimentales que se han aplicado, y que se explicarán en capítulos

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

posteriores. Este material ha sido suministrado por Silbeco Minerales y su composición química se muestra en la Tabla IV.1.1.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Cl	PF*
99,20	0,40	0,05	0,02	-	-	0,03	-	-	0,05	-	0,27

Tabla IV.1.1 – Composición química del Sikron. *Pérdida al fuego

Como se puede observar, su composición es prácticamente el 100% SiO₂ y es totalmente cristalina en su forma mineralógica de cuarzo, como se puede ver en la Figura IV.1.1.

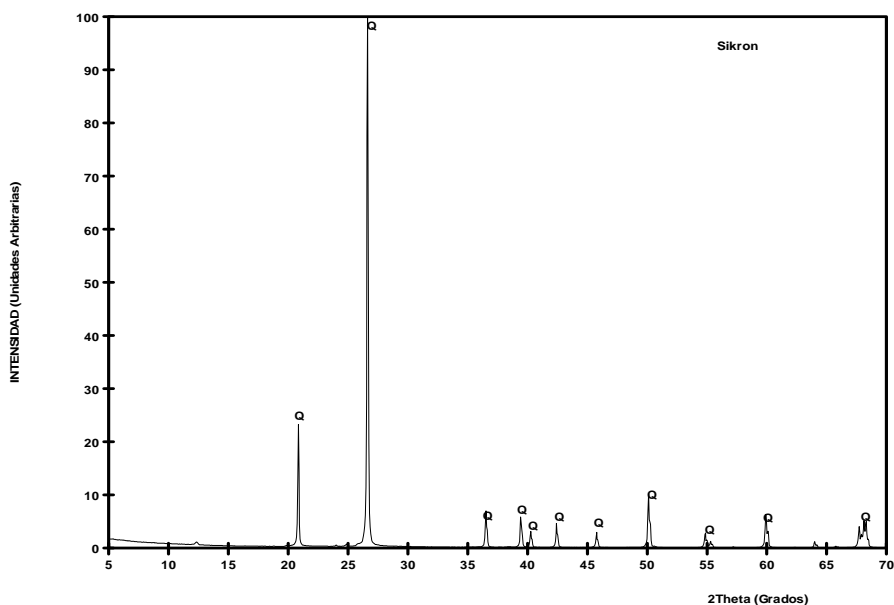


Figura IV.1.1 – Difractograma correspondiente al sikron (Q: cuarzo (SiO₂))

El diámetro medio de partícula de este material es de 15,9 μm y su curva granulométrica es la que se muestra en la Figura IV.1.2.

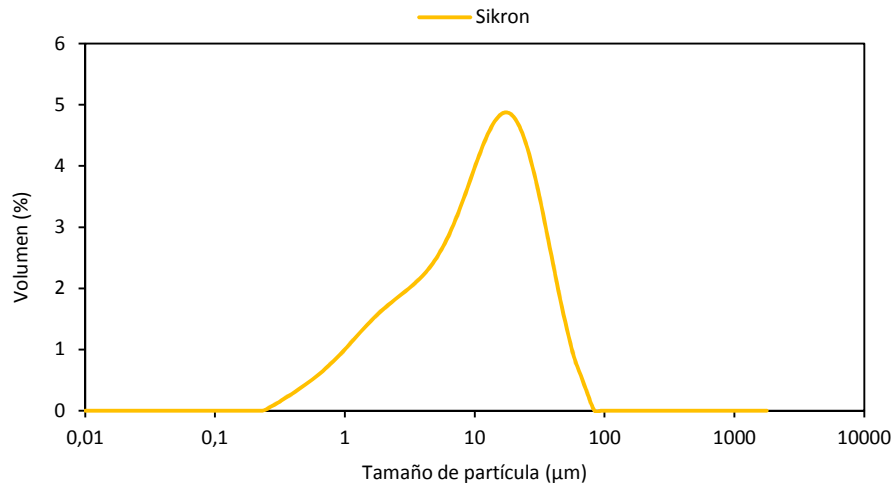


Figura IV.1.2 – Distribución granulométrica del sikron

1.3 Hidróxido de Sodio (NaOH)

En la preparación de las soluciones alcalinas/activadoras para la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente, se han utilizado pellets de hidróxido de sodio. Ha sido suministrado por la empresa Panreac S. A. y presenta una pureza del orden del 98%.

Además del hidróxido de sodio como reactivo químico (suministrado por Panreac S. A.), se han hecho una serie de ensayos utilizando el hidróxido de sodio comercial (adquirido en supermercado) en forma de perlas, cuya composición química supera el 98% en hidróxido de sodio.

1.4 Hidróxido de Potasio (KOH)

El hidróxido de potasio en forma de pellets, ha sido utilizado para la elaboración de soluciones alcalinas/activadoras para la posterior elaboración de conglomerantes activados alcalinamente. Ha sido suministrado por la empresa Panreac S.A. y presenta una pureza del 85%. Los datos de pureza se han tenido en cuenta a la hora del cálculo de las cantidades necesarias para la elaboración de las disoluciones alcalinas.

1.5 Silicato de sodio (Na_2SiO_3) y silicato potásico (K_2SiO_3)

Para determinadas mezclas, en la elaboración de la solución activadora, se han utilizado soluciones de silicato de sodio o silicato de potasio junto con sus correspondientes hidróxidos de sodio y potasio.

El silicato de sodio fue suministrado por la empresa Merck. La composición química de este reactivo es la siguiente: 8% Na_2O , 28% SiO_2 y 64% H_2O en masa, presentando una densidad de $1,35 \text{ g/cm}^3$ y un pH entre 11-11,5.

El silicato potásico fue suministrado por la empresa Kremer. Su composición química está formada por 8,5% K_2O , 21,5% SiO_2 y 70% H_2O en masa, siendo su pH 11,35.

1.6 Agua

El agua utilizada para la preparación de morteros y hormigones de activación alcalina proviene de la red de distribución de agua potable de la Universitat Politècnica de Valencia (UPV). En la Tabla IV.1.2, se muestra el análisis químico del agua utilizada.

Cloruro (mg/L)	Ca y Mg (en CaCO_3 , en mg/L)	Sulfatos (mg/L)	Conductividad a 20°C ($\mu\text{S/cm}$)	pH
93	480	298	939	7,9

Tabla IV.1.2 – Análisis químico del agua de la red UPV.

También se ha utilizado agua desionizada para la realización de ensayos de pH y conductividad de pastas activadas alcalinamente y para el proceso de obtención del cemento hidratado carbonatado (CHC).

1.7 Catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC)

El catalizador usado de craqueo catalítico es un residuo procedente de la industria petroquímica. Ha sido suministrado por la empresa OMYA Clariana S.A. (Tarragona, España). Su caracterización físico-química se encuentra en el Capítulo V_1: Caracterización físico-química.



1.8 Ladrillo

El ladrillo molido ha sido utilizado como materia prima, alternativa al FCC, a activar para la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente. Este material cerámico, se podría asemejar a los residuos procedentes de tabiquerías que forman parte de los residuos de construcción y demolición. En España, esta fracción cerámica, representaría un 54% del total de los residuos de construcción y demolición [1]. Los ladrillos enteros han sido suministrados por un almacén de construcción. La caracterización físico-química del ladrillo se muestra en el Capítulo V_1: Caracterización físico-química.

1.9 Escoria

La escoria de alto horno ha sido utilizada como otro material de naturaleza silicoaluminosa, para la preparación de conglomerantes activados alcalinamente. Este material ha sido suministrado por la empresa Cementval S. A. Su caracterización físico-química se detalla en el Capítulo V_1: Caracterización físico-química.

1.10 Cemento Portland (CP)

El cemento Portland se ha utilizado como material de partida para la preparación, en condiciones óptimas de laboratorio, del cemento hidratado carbonatado, simulando un residuo de construcción y demolición que será reutilizado como conglomerante.

El cemento Portland usado es cemento gris tipo CEM I-52,5R, suministrado por la empresa Lafarge Asland (España). La clasificación de este cemento corresponde a la referida en la norma UNE-EN 197-1 [2] y cuyas características químicas se muestran en la Tabla IV.1.3.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PF*
20,80	4,60	4,80	65,60	1,20	1,70	1,00	0,07	2,02

Tabla IV.1.3 – Composición química del CP (% en peso), * pérdida al fuego

1.11 Cemento hidratado carbonatado (CHC)

El cemento hidratado carbonatado (CHC) se utiliza como material rico en sílice y alúmina vítreas adecuado para actuar como material a activar en la preparación de geopolímeros

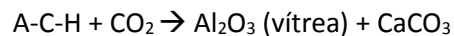
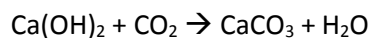
o conglomerantes activados alcalinamente. Con el uso de este material, se intenta simular parte de los residuos de construcción y demolición, que se correspondería con la fracción más fina de escombros de hormigón de origen silíceo o calizo (o de escombros cerámicos). De esta forma, se podría reutilizar dicho material como conglomerante.

Para conseguir el material con las condiciones adecuadas para su uso en pastas y morteros de activación alcalina, se han seguido los siguientes pasos [3]:

1_ Hidratación del cemento Portland: para ello se mezclan 1000 gramos de cemento Portland con 5 litros de agua desionizada. Durante las primeras 24 horas, se mantiene una agitación manual de forma continua y una vez superado este tiempo se agita la mezcla dos veces al día durante un mes. De esta forma, se busca que la reacción de hidratación se complete y obtener los hidratos del cemento Portland (hidróxido cálcico, gel de silicato cálcico hidratado C-S-H, etringita y aluminatos (A-C-H) y silicoaluminatos cálcicos hidratados (A-S-C-H).

2_ Se seca el material al aire, se muele de forma manual con un rodillo de acero y se tamiza con los tamices de 2,50 y 1,25 mm.

3_ Para la obtención del material rico en sílice y alúmina vítrea, se realiza el proceso de carbonatación, el cual se define , según el Comité ACI 116, como la reacción entre el dióxido de carbono y un hidróxido o un óxido para formar un carbonato, especialmente en una pasta de cemento, mortero u hormigón; reacción con compuestos de calcio para producir carbonato de calcio [4]. De esta forma, a partir del hidróxido cálcico, se obtendrá el carbonato cálcico y se ha comprobado que una vez carbonatada ésta, el exceso de CO₂ ataca al CaO que forma parte de los C-S-H y A-C-H, destruyendo estos compuestos y liberando SiO₂ y Al₂O₃ vítreas, de acuerdo a las siguientes reacciones:



La carbonatación es un proceso lento y superficial, asociado a las concentraciones de CO₂ presentes en el aire, a la presencia de humedad y a la temperatura del medio. El proceso de carbonatación utilizado es un proceso por vía húmeda [3] que se esquematiza en la

Figura IV.1.3 y consiste en introducir el dióxido de carbono hacia un matraz de 3 bocas, en el que se encuentra el cemento hidratado y agua, además de un agitador magnético para que la suspensión esté en continuo movimiento y unas gotas de indicador de fenolftaleína (que hace que el color de la suspensión sea rosa). El matraz se encuentra en contacto con hielo durante todo el proceso, que finaliza cuando el indicador se torna transparente.

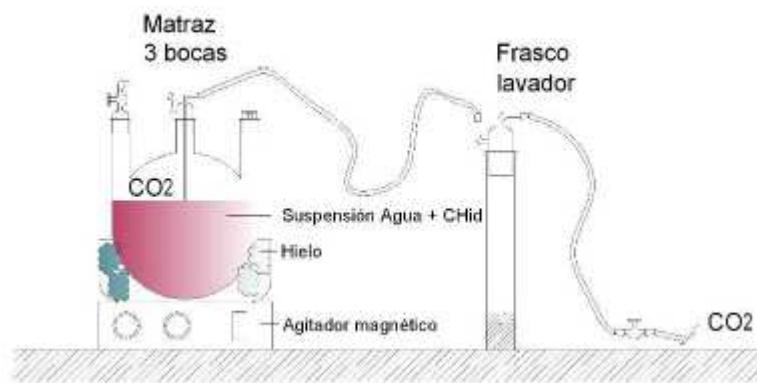


Figura IV.1.3 Esquema del proceso de carbonatación utilizado [3].

Una vez finalizado el proceso, se vacía el matraz y se deja la mezcla decantando durante 24 horas, se filtra y se deja secar el cemento hidratado ya carbonatado durante 24 horas en estufa a 100 ± 5 °C.

1.12 Áridos

Para la elaboración de morteros, se ha utilizado una mezcla de arena de origen silíceo, procedente de la empresa Caolines Lapiedra (Lliria, Valencia, España). La arena utilizada (10% arena fina, 12% arena media y 78% arena gruesa) es similar a la arena normalizada CEN EN 196-1 citada en la UNE-EN 196-1 [5]. Presenta una humedad inferior al 0,1% y su distribución granulométrica es equivalente a la especificada en la normativa, con un módulo de finura de 4,3.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

Para la fabricación de hormigones, se ha utilizado un árido de origen calizo de tamaño 4/6 mm y arena machacada con una humedad media del 3%. Dichos materiales han sido suministrados por la empresa Soival (Buñol, Valencia).

1.13 Filler calizo

El filler calizo ha sido utilizado como adición inerte fina en determinadas dosificaciones de hormigones geopoliméricos, con el objetivo de reemplazar parcialmente al FCC. En su composición presenta mayoritariamente CaCO_3 y presenta un diámetro medio de partícula de $50\mu\text{m}$. Ha sido suministrado por la empresa Soival (Buñol, Valencia).

1.14 Otros reactivos químicos

Otros reactivos químicos utilizados para la realización de este trabajo de investigación son los siguientes:

- Vaselina y acetona suministradas por la empresa Panreac S. A.
- Para llevar a cabo el ensayo de determinación del residuo insoluble, de la sílice total y de la sílice amorfa o reactiva en la ceniza de cáscara de arroz, se han utilizado los siguientes reactivos:
 - HCl 3M y HCl 1:9 preparados por dilución del reactivo comercial del 37% de riqueza y suministrado por la empresa Fisher Chemical
 - Ácido fluorhídrico de pureza 40%, suministrado por la empresa Panreac S. A.

2_ EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

A continuación, se muestran los equipos y procedimientos experimentales que fueron utilizados para la realización de este trabajo de investigación.

2.1 Procedimientos para los análisis químicos realizados

A continuación, se presentan los distintos procedimientos llevados a cabo para la realización de diferentes análisis químicos de la ceniza de cáscara de arroz.

2.1.1 Determinación del residuo insoluble en HCl de la ceniza de cáscara de arroz

El residuo insoluble nos indica la proporción de la sílice y la alúmina totales que contiene la ceniza de cascara de arroz, puesto que el tratamiento con dicho ácido no disuelve ambos compuestos. El procedimiento aplicado se detalla a continuación.

En primer lugar, se pesa un gramo de ceniza y se adicionan 75 ml de HCl 3M. Se agita la mezcla y se coloca en una placa calefactora a una temperatura de 250°C. Cuando comienza la ebullición, se deja hervir durante 15 minutos.

Seguidamente, se deja enfriar un poco la temperatura de la mezcla y se filtra con la ayuda de un embudo cónico con un filtro de papel gravimétrico de filtración media sin pliegues. Se lava el precipitado repetidas veces con agua desionizada que se ha calentado previamente hasta que el filtrado esté exento de cloruros. Esto se comprueba recogiendo unas gotas del mismo en un tubo de ensayo y añadiendo dos gotas de nitrato de plata: si la disolución permanece transparente o con una ligera opalescencia, se considera completada la etapa de lavado. Si por el contrario se produce una precipitación de cloruro de plata que enturbia la disolución, indica la presencia de cloruros, por lo que habrá que seguir lavando con agua caliente hasta la eliminación de los cloruros.

A continuación, se dobla cuidadosamente el papel de filtro que contiene el precipitado y se introduce en un crisol de platino previamente tarado. Se calcina el precipitado, calentando suavemente el crisol con un mechero Bunsen, procurando que el papel de filtro se carbonice sin arder con llama, lo que podría ocasionar pérdidas del material. Una vez que el papel está totalmente carbonizado, se puede calentar fuertemente con el mechero hasta que la totalidad del papel se haya transformado en ceniza.

Por último, se introduce el crisol en la mufla a 950°C durante 1 hora. Una vez enfriado se pesa y se realiza el cálculo del residuo insoluble.

$$RI (g) = \text{Peso crisol con precipitado calcinado} - \text{Peso crisol vacío}$$

2.1.2 Determinación de la sílice total en la ceniza de cáscara de arroz

Una vez establecido el peso del residuo insoluble en HCl (o sílice impura), se humedece dicho residuo con unas gotas de agua destilada y se añaden 2 gotas de H₂SO₄ concentrado. Seguidamente, se vierten 5 ml de ácido fluorhídrico (HF) concentrado para eliminar la

sílice por volatilización y se coloca el crisol sobre una placa calefactora a 250°C. Una vez que el líquido se haya evaporado, se vuelve a calcinar en la mufla a 950°C durante una hora. Una vez enfriado, se calcula la cantidad de sílice pura total de la muestra, que será la diferencia entre el peso del residuo insoluble (sílice impura) y el obtenido con esta segunda calcinación.

2.1.3 Determinación del contenido en sílice amorfa o reactiva de la ceniza de cáscara de arroz

Para determinar el contenido en sílice amorfa o reactiva, se necesita un gramo de ceniza de cáscara de arroz y se repite el proceso seguido para la determinación del residuo insoluble en HCl, hasta el lavado del precipitado para que quede exento de cloruros inclusive.

Por otra parte, se prepara un los elementos necesarios para un reflujo (manta calefactora, matraz esférico, refrigerante) y se vierten 100ml de KOH 4M en el interior de un matraz esférico. Cuando comienza la ebullición, se introduce en el matraz el papel de filtro con el precipitado y se mantiene en ebullición durante 3 minutos [6] , tras lo cual se retira el matraz de la manta calefactora y se deja enfriar, aproximadamente, 10 minutos en el interior de una vitrina de gases. A continuación, se filtra todo el contenido del matraz en un embudo cónico con un papel de filtro gravimétrico. Se lava el conjunto varias veces con agua desionizada y después con 100ml de HCl 1:9. Finalmente se lava con agua caliente hasta que el filtrado esté exento de cloruros (ensayo negativo con nitrato de plata).

Seguidamente, se introducen los filtros y el precipitado en un crisol de platino y se calcina de la misma forma descrita en el presente Capítulo, apartado 2.1.1: Determinación del residuo insoluble en HCl de la ceniza de cáscara de arroz.

Tras esta etapa, se efectúa el tratamiento del residuo con HF, también descrito en el apartado 2.1.2 Determinación de la sílice total en la ceniza de cáscara de arroz.

Con este procedimiento, se habrá determinado el contenido en sílice cristalina de la muestra. De tal manera, que si se calcula la diferencia entre el contenido en sílice total y el contenido en sílice cristalina, se obtiene la cantidad de sílice amorfa o reactiva presente en la ceniza de cáscara de arroz.

2.1.4 Determinación de la pérdida al fuego de la ceniza de cáscara de arroz

Para la determinación de la pérdida al fuego de la ceniza de cáscara de arroz se pesa 1 gramo de material en un crisol de alúmina previamente calcinado y tarado.

A continuación, se introduce en una mufla (Figura IV.2.1) y se calcina a 950°C durante 1 hora. Una vez enfriado, se pesa el conjunto y por diferencia de peso se calcula el valor de pérdida al fuego. Este ensayo se hará por duplicado.



Figura IV.2.1 – Mufla utilizada para el ensayo de pérdida al fuego

En la Figura IV.2.2 se observa la ceniza de cáscara de arroz original (CCAO) después de haber sido calcinada. Se observa un cambio de coloración del negro a una tonalidad grisácea. Esto es debido a la reducción en el contenido de carbón presente en la muestra, como consecuencia del proceso de calcinación, como se explicará en el Capítulo V_ 1. Apartado 1.1.



Figura IV.2.2 – CCAO después del ensayo de pérdida al fuego

2.2 Molienda

Para la realización de la molienda de los distintos materiales utilizados en el presente estudio, se han utilizados distintos equipos que se detallan a continuación:

Machacadora de mandíbulas

Para triturar el ladrillo hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 2mm y facilitar posteriormente su molienda en un molino de jarras, se ha utilizado una machacadora de mandíbulas modelo BB200 de la casa comercial Retsch, Figura IV.2.3.



Figura IV.2.3 – Machacadora de mandíbulas

Esta trituradora es de palanca única. El material alimentado pasa por una tolva “antirrebote” cerrada cayendo en la cámara de trituración, la cual tiene forma cuneiforme, donde es triturado entre un brazo fijo y el brazo triturador movido por un eje excéntrico. El material es machacado por el movimiento elíptico del eje y desplazado hacia el fondo. En el momento en que el material alcanza un tamaño menor al de la abertura

de salida (que puede ser seleccionado manualmente), cae en un recipiente colector de quita y pon.

Molino de jarras

El molino giratorio de jarras ha sido utilizado para moler el ladrillo, una vez triturado con la machadora de mandíbulas.

Este molino, modelo Gabrielli Roller 1, consiste en dos cilindros de acero recubiertos de PVC sobre los que giran dos recipientes o jarras de porcelana.

Estas jarras cilíndricas son de cinco litros de capacidad cada una, dentro de las cuales se introducen la carga de bolas de alúmina y la cantidad de material optimizados con anterioridad.

Mediante un temporizador, se programa el tiempo de molienda y una vez se pone en marcha, se produce el giro de uno de los rodillos que hace que las jarras giren sobre si mismas para que en su interior, las bolas de alúmina se muevan y se produzca un choque entre dichas bolas y el material a moler. Posteriormente, se procede a la recogida del material molino mediante la apertura de las jarras. El molino se puede observar en la Figura IV.2.4.



Figura IV.2.4 – Molino de jarras

Molino de bolas

El molino de bolas se ha utilizado para la molienda del cemento hidratado carbonatado y la escoria. En cada molienda se han seguido unas condiciones óptimas descritas anteriormente.

Este molino planetario modelo Gabrielli Mill-2 (Figura IV.2.5), consiste en un recipiente de cerámica de un litro de capacidad, en el cual se introducen la carga de bolas de alúmina de 2 cm de diámetro y el material que se quiere moler. Mediante un temporizador se programa el molino y posteriormente se procede a la recogida del material molido.



Figura IV.2.5 – Molino de bolas

2.3 Análisis de Partículas por Difracción de Rayos Láser (ADL)

El Análisis de Partículas por Difracción de Rayos Láser (ADL) es una técnica empleada para la determinación de la distribución del tamaño de partículas de un material, comúnmente denominada granulometría láser. La técnica consiste en que cuando un frente de luz monocromática incide sobre la partícula que va a ser analizada se produce la dispersión del frente de luz, siendo ésta captada por detectores ópticos. La información obtenida es procesada aplicando una serie de modelos ópticos, que consideran las partículas como esferas, obteniéndose así, la distribución del tamaño de partículas.

En la determinación de la distribución del tamaño de partículas fue utilizado el equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments (Figura IV.2.6). El equipo permite medir partículas en el rango de 0,02 a 2000 micras y tiene como principio de medición la dispersión de Fraunhofer y Mie. Este equipo permite realizar medidas solamente en vía húmeda. Por ello, el disolvente utilizado fue agua desionizada. Además, el equipo cuenta con una fuente de ultrasonidos que puede ser utilizada para ayudar a dispersar las muestras.

El equipo proporciona información sobre la distribución del tamaño de partículas y sobre el diámetro medio de las partículas, también se pueden calcular, parámetros como el $d_{(0,1)}$, $d_{(0,5)}$ y $d_{(0,9)}$. Estos parámetros representan el percentil por el cual, el 10%, 50% y 90% de las partículas, respectivamente, se encuentran por debajo del tamaño indicado.



Figura IV.2.6- Equipo de granulometría láser

2.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) ha sido utilizada para detectar la composición química de la totalidad de las materias primas utilizadas en este trabajo de investigación.

Consiste en una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X.

La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y la diferencia de energía resultante de esta transacción se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento presente en la muestra.

Esta técnica tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas y líquidas, ya que permite hacerlo sin preparación de la muestra. Ésta ha de tener un tamaño inferior al del portamuestras.

El equipo utilizado es un espectrómetro secuencial de rayos X, modelo PHILIPS MAGIX PRO (Figura IV.2.7), equipado con tubo de rodio y ventana de berilio. El PW2400 es un espectrómetro secuencial con un canal de medida gobernado por un goniómetro, que cubre la totalidad del rango de medida del instrumento. Los diferentes componentes del aparato son controlados por microprocesador, proporcionándole así una gran flexibilidad. El conjunto del sistema es controlado por un ordenador externo, en el que se ejecuta un paquete de software analítico.



Figura IV.2.7 – Equipo de Fluorescencia de rayos X



2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica de caracterización básica de todo material sólido y en forma de polvo, preferiblemente cristalino. Se trata de una técnica no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro.

En nuestro caso su utilización se basa en que mediante esta técnica es posible identificar compuestos químicos cristalinos que constituyen un material, puesto que cada sustancia cristalina genera un único patrón de difracción.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [7].

Por lo tanto, este ensayo consiste en medir la desviación que sufre un haz primario o monocromático de rayos X cuando incide sobre una muestra. Los ángulos de desviación están íntimamente relacionados con la distancia entre los planos de la red cristalina del material, siguiendo la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Donde:

“n” es un número entero (orden de reflexión)

“λ” es la longitud de onda de los rayos X

“d” es la distancia interplanar entre dos planos atómicos paralelos sucesivos en el cristal

“ θ ” es el ángulo formado con el plano atómico entre el haz incidente y el reflejado

El difractómetro de rayos X utilizado es un modelo Brucker AXS D8 Advance (Figura IV.2.8). 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.

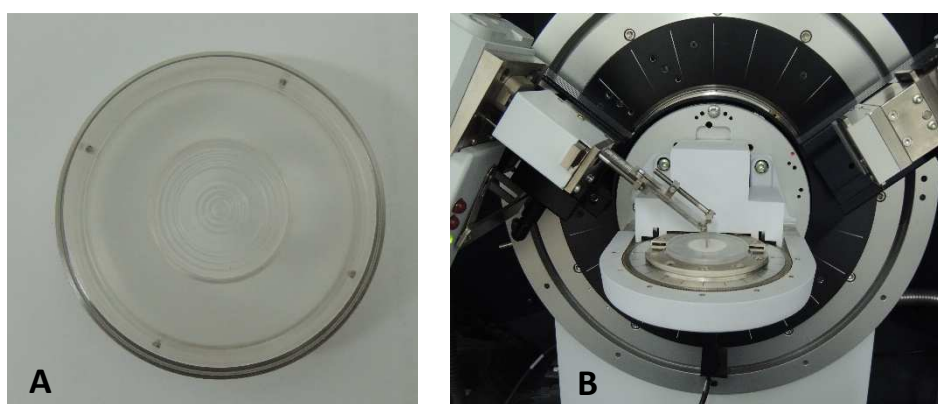


Figura IV.2.8 – A) Portamuestras. B) Equipo de difracción de rayos X

En este trabajo de investigación, se ha utilizado esta técnica para la caracterización de las materias primas utilizadas en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente o geopolímeros, así como también para la caracterización de posibles compuestos cristalinos durante el proceso de geopolimerización.

2.6 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja tiene su principal campo de aplicación en la identificación de compuestos orgánicos, aunque también se puede utilizar para caracterizar materiales inorgánicos. El uso de esta técnica en la química del cemento ha aumentado en los últimos años, siendo que su aplicación también fue extendida al campo de los conglomerantes activados alcalinamente.

Su principio de funcionamiento está basado en la absorción a nivel molecular de radiaciones en la zona del espectro infrarrojo que produce transiciones vibracionales y/o

rotacionales de las moléculas. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar, como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos [7].

Existen dos tipos fundamentales de vibración: tensión (“stretching”) y flexión (“bending”). En la vibración por tensión la distancia entre los átomos aumenta y disminuye alternativamente, pero los átomos se mantienen en el mismo eje del enlace; en la vibración por flexión se mantiene la distancia interatómica, pero la posición de los átomos cambia respecto al eje de enlace, es decir, se modifica el ángulo de enlace [8].

El análisis por Infrarrojo se realizó con un espectrómetro de la marca Bruker, modelo Tensor 27 (Figura IV.2.9). Este equipo trabaja en rango MIR, es decir, en el rango infrarrojo medio, de 7.800 a 370cm^{-1} y presenta una resolución estándar de 1cm^{-1} . En nuestro caso, se ha utilizado una parte de la región del infrarrojo medio comprendida entre los 2000 y los 400cm^{-1} [7].

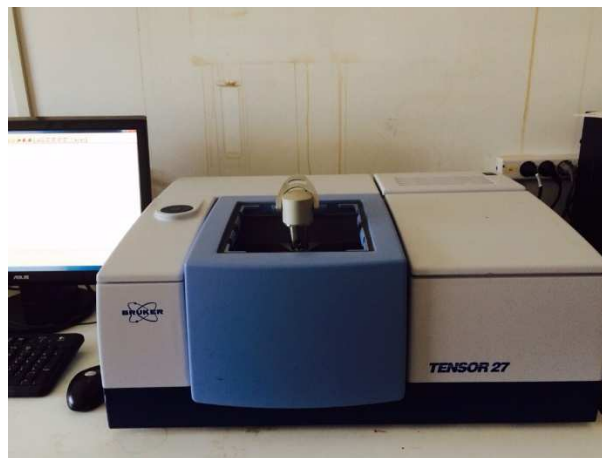


Figura IV.2.9 – Equipo de Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

2.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son necesarias para entender el

comportamiento de las superficies, así como información cuantitativa y cualitativa sobre la composición elemental de las diversas áreas de una superficie. Es por ello que en muchos campos de la química y de las ciencias de los materiales está siendo cada vez más importante la utilización de esta técnica [7].

En el presente trabajo de investigación se ha utilizado esta técnica para la caracterización de las materias primas utilizadas, y de los compuestos formados tras el proceso de geopolimerización.

Para obtener una imagen por microscopía electrónica, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino. Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados y secundarios que sirven de base a la fluorescencia de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones [7].

Las muestras destinadas al SEM han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. El proceso de secado ha de llevarse a cabo preservando al máximo la estructura original de la muestra, por ello tanto para muestras tipo polvo como para porciones de muestra, se ha de secar en estufa a 60°C durante media hora aproximadamente.

En este trabajo se han utilizado dos equipos de microscopia:

- JEOL JSM6300 (Figura IV.2.10), en donde se aplica a la muestra un voltaje de 20 KV para la obtención de imágenes. En este caso, las muestras deben ser metalizadas para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas. El recubrimiento de dichas muestras se realiza con oro (ya que se obtienen imágenes más nítidas que con carbono) utilizando el equipo BALTEC SCD 005. El tiempo de exposición de la muestra fue de 90 segundos, a una intensidad de 40 mA y una distancia de trabajo de 5mm. La presión a la que se realizó el proceso de recubrimiento fue de $2,4 \cdot 10^{-2}$ mbar. El microanálisis se realizó con un equipo OXFORD INSTRUMENTS modelo Link-Isis. El programa de adquisición de rayos X

fue X-Ray analysis y el programa para cuantificar el SEM Quant que utiliza el método ZAF. Finalmente, la adquisición de imágenes se realizó mediante el programa Autobeam.



Figura IV.2.10 – Equipo JEOL JSM6300 de microscopia electrónica

- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) modelo ULTRA 55 la marca ZEISS (Figura IV.2.11-A). Se trata de un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles. 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 notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (3 kV en nuestro caso); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (*in lens*). 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.

En cuanto a la preparación de muestras para la visualización en este equipo, se necesita un recubridor de alto vacío, modelo EM MED020 de la marca LEICA

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

(Figura IV.2.11-B). Previamente a este paso, es necesario colocar las muestras en el portamuestras y hacerles un puente de plata seguido de un recubrimiento de platino con un tiempo de exposición de 30 segundos.



Figura IV.2.11 – A) Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). B) Recubridor de alto vacío.

2.8 Análisis Termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico es una técnica instrumental en la que se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [7].

En la curva TG se evalúa la variación de masa de la muestra en función de la temperatura, de modo que pueden ser producidas tanto pérdidas como ganancias de masa. Estas variaciones de masa son características de las reacciones químicas que se producen durante el experimento.

La curva derivada termogravimétrica (DTG) muestra información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura y del tiempo. Esta curva permite identificar con mayor facilidad las variaciones de masa, en especial cuando las pérdidas son muy pequeñas o también cuando existen procesos químicos con temperaturas muy próximas.

El equipo utilizado para la realización del análisis térmico ha sido un módulo TGA 850 Mettler-Toledo (Figura IV.2.12), que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (DTA). Cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La microbalanza tiene una resolución de 0,1 μg .



Figura IV.2.12 – Equipo de termogravimetría

En el presente trabajo de investigación, se ha realizado análisis termogravimétrico tanto a las materias primas, como a los conglomerantes activados alcalinamente, después de un proceso de curado determinado.

Preparación de muestras para el análisis termogravimétrico

- Materia prima: ha de ser previamente molida a tamaños de partícula inferiores a 125 μm y secada en una estufa a 60°C durante media hora.
- Pastas: han de ser molidas en un mortero de ágata (Figura IV.2.13-A) con acetona, con el objetivo de detener los procesos de hidratación. A continuación, se filtra la muestra mediante una bomba de vacío (Figura IV.2.13-B), y se lleva la muestra a estufa durante 30 min a 60°C. Para finalizar la etapa, se pasa la muestra por el tamiz de 125 μm y el material que pasa es el que se utiliza para la realización del ensayo de termogravimetría.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

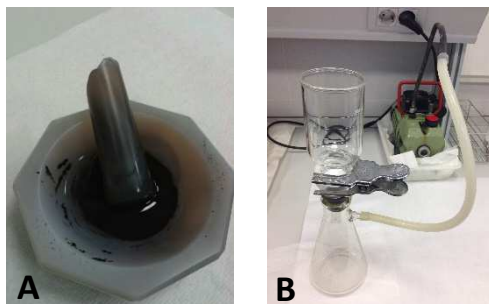


Figura IV.2.13 – A) Mórtero de Ágata. B) sistema de filtrado de pastas molidas

Se han llevado a cabo ensayos de termogravimetría a temperaturas distintas:

- Hasta 600°C

Cuando el rango de temperaturas es de 35°C a 600°C, las muestras se colocan en el interior de crisoles de aluminio de 100 μ l con tapa sellable. La tapa cuenta con un micro-orificio, el cual facilita la obtención de una atmósfera autogenerada, por lo que la muestra permanece por un mayor tiempo en equilibrio con su fase gaseosa, dando como resultado una mejor separación de los procesos de pérdida de masa consecutivos, con el consecuente desplazamiento de picos hacia temperaturas superiores. La velocidad de calentamiento en estos casos es de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (flujo de 75 mL/min)

En la Figura IV.2.14, se puede ver el crisol de aluminio y la prensa con la que se sella dicho crisol.

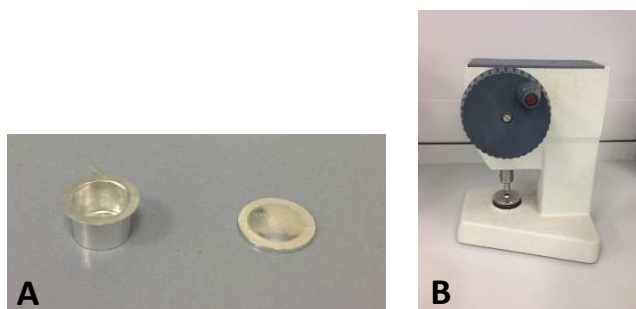


Figura IV.2.14 – A) Crisol de aluminio de 100 μ l. B) Prensa para el sellado del crisol

- Hasta 1000°C

Para el intervalo de temperatura de 35°C a 1000°C, se utilizan crisoles de alúmina de 70μl (Figura IV.2.15). Este tipo de crisol posee una tapa que solamente se coloca sobre el crisol. La velocidad de calentamiento será de 20°C/min en atmósfera de aire seco (flujo de 75 mL/min). Este ensayo se utiliza para comprobar posibles procesos de carbonatación de algunos componentes de la muestra a analizar y para analizar las materias primas.

En la Figura IV.2.15 se presenta el crisol de alúmina.



Figura IV.2.15 – Crisoles de alúmina de 70 μl

2.9 Conductividad Eléctrica y pH

Con el objetivo de evaluar el avance del proceso de geopolimerización, se realizaron medidas de pH y conductividad eléctrica en suspensiones acuosas de pastas de FCC activadas alcalinamente y curadas a las mismas edades y en las mismas condiciones que los morteros, buscando obtener información complementaria sobre los procesos de reacción llevados a cabo durante el proceso de activación.

El ensayo consiste en medir la evolución de los valores de pH y conductividad eléctrica en suspensión acuosa en función del tiempo de curado.

Las medidas de pH y conductividad se realizaron preparando una suspensión que contenía 1g de pasta geopolimérica previamente molida, y 10 mL de agua desionizada. Después, la suspensión fue sometida a una agitación continua durante 10 minutos, seguidos de la toma de datos.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

Los equipos utilizados para tomar las medidas de pH y de conductividad eléctrica fueron un pHmetro Crison microPH2001 y un conductímetro Crison microCM2201. En la Figura IV.2.16 se muestran los equipos utilizados para la realización de estas medidas.

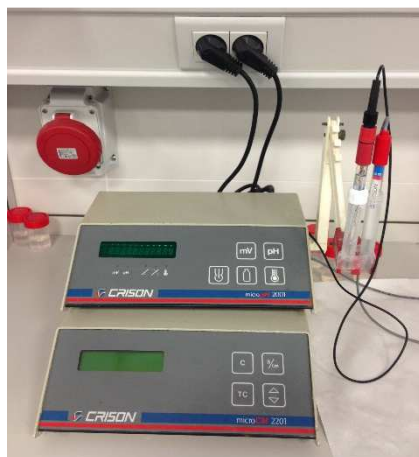


Figura IV.2.16- Equipos utilizados para las medidas de pH y conductividad.

2.10 Preparación de la disolución activadora

Es necesario recordar, que tanto los morteros como el hormigón geopolimérico, están constituidos por áridos y/o arenas según corresponda, y un conglomerante, que en lugar de ser el tradicional cemento, se compone de una materia prima o precursor silicoaluminoso (FCC u otras materias primas descritas anteriormente) más un activador alcalino, que puede estar compuesto por una mezcla de silicato sódico o potásico, e hidróxido de sodio o potasio y agua constituyendo las muestras denominadas CONTROL); o por una mezcla de agua, ceniza de cáscara de arroz (tanto original como molida) e hidróxido sódico o potásico.

Para la elaboración de este activador alcalino, tanto en pequeñas cantidades como para la fabricación de hormigones, se han mezclado las cantidades adecuadas, según las dosificaciones correspondientes de los tres componentes citados anteriormente (CCA + NaOH + H₂O). Para que se produzca la reacción entre los mismos es necesario someter dicha disolución a distintos tratamientos y seguir una serie de pasos que se describirán en



el Capítulo V_ 2: Preparación del activador alcalino y Capítulo V_7: Hormigones geopoliméricos.

Los útiles necesarios para la elaboración del activador alcalino han sido los siguientes (Figura IV.2.17):

- Frascos cilíndricos de polietileno, de boca ancha y tapón tipo estrella de 60 y 500 mL de capacidad, para mantener la mezcla a temperatura ambiente o en baño térmico durante tiempo y agitación fijados.
- Frascos cilíndricos de vidrio Pyrex con boca roscada y tapa Schott azul de 25, 50 y 500mL que se introducen en estufa a $100\pm 3^{\circ}\text{C}$ o en microondas durante un tiempo previamente determinado.
- Recipientes termostatizados de uso doméstico, que debido a su aislamiento térmico con el medio mantienen la temperatura alcanzada en su interior durante un largo periodo de tiempo.
- Matraces de fondo redondo de 50 y 500 mL de capacidad, para la realización de reflujos.
- Imanes recubiertos de teflón que mediante su giro favorecen la homogeneización de la muestra.
- Botes de polietileno de elevada capacidad para la elaboración del activador alcalino en la preparación de hormigones

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros



Figura IV.2.17 – Útiles necesarios para la elaboración del activador alcalino

2.11 Preparación de morteros

Para la elaboración de morteros de activación alcalina se sigue un proceso diferente al que se especifica en la norma UNE-EN 196-1:2005 [5], para morteros de cemento. Sin embargo, se utiliza el mismo tipo de amasadora y los mismos moldes de 4x4x16 cm (Figura IV.2.18), que son previamente recubiertos por una fina capa de vaselina (no reactiva) para evitar que la mezcla se adhiera al molde.



Figura IV.2.18 – A) Amasadora. B) Molde de 4x4x16 cm³

El tiempo de amasado es de 4 minutos y 30 segundos. En primer lugar, se homogeniza el activador alcalino durante 30 segundos y a continuación se adiciona el precursor, mezclándose ambos componentes hasta los 2 minutos. Seguidamente se añade la arena y se mantiene la mezcla agitando hasta el tiempo total de amasado. Todo el proceso se realiza en la velocidad lenta de la amasadora.

Para el proceso de vibrado se ha utilizado una mesa vibratoria sobre la que se coloca el molde y se sujeta firmemente a la misma (Figura IV.2.19). A medida que se va vertiendo la mezcla en el molde se va vibrando aproximadamente durante 2 minutos, aunque el tiempo de compactación depende también de las propiedades reológicas del mortero.



Figura IV.2.19 – Molde sujeto a la mesa vibratoria utilizada

Después del proceso de vibrado, los moldes se recubren con un film plástico para evitar la evaporación de agua y la carbonatación de la muestra. A continuación, los moldes se trasladan hasta su lugar de curado, bien a una cámara húmeda ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad relativa) o bien a un baño térmico a $65\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Las probetas que se curan en cámara húmeda son desmoldadas a las 24 horas, mientras que las probetas que se curan en baño térmico se pueden desmoldar 4 horas después de haberlas introducido en el baño. Una vez desmoldadas se devuelven a sus respectivos lugares de curado, hasta la edad de rotura correspondiente. Si se introducen en cámara húmeda, se ha de recubrir cada probeta con film plástico. Si se curan en baño, las probetas desmoldadas se introducen en unas cajas de plástico que flotan sobre el agua de dicho baño no siendo necesario el recubrimiento con film plástico.

2.12 Preparación de hormigones

En el presente trabajo de investigación, se ha planteado la preparación de hormigones geopoliméricos para la elaboración de probetas cúbicas y bloques huecos para uso en construcción.

En la elaboración de estos hormigones se han seguido las normas UNE-EN 12390-1 [9] y UNE-EN 12390-2 [10] de hormigón convencional, pero en algunos casos se han realizado algunos cambios en el proceso.

Moldes

Para fabricar probetas cúbicas se utilizaron moldes cúbicos de dimensiones $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ (Figura IV.2.20) y al igual que en el caso de morteros, es necesario recubrir su parte interior con una película de vaselina ya que la viscosidad propia del hormigón geopolimérico dificulta el desmoldado con el aceite utilizado en los hormigones convencionales elaborados a partir de cemento Portland.



Figura IV.2.20 – Moldes utilizados para la fabricación de hormigón geopolimérico

En el caso de los bloques se ha utilizado una bloquera autónoma Parry Associates, modelo BLP 80 (Figura IV.2.21), de dimensiones $100 \times 390 \times 190 \text{ mm}^3$, compuesta por un molde exterior, un molde interior acoplable y una máquina vibratoria de 12 V conectada a batería, que se acopla al molde exterior para facilitar la vibración del hormigón [11]. En la Figura IV.2.21 se observan las partes y accesorios de la bloquera.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros



Figura IV.2.21 – Bloquera autónoma: A) Batería. B) Molde interior y exterior. C) Máquina vibratoria. D) Conjunto montado

Amasado

Para llevar a cabo el proceso de amasado de estos hormigones se ha utilizado una hormigonera Ibertest modelo M100, de eje vertical con tambor giratorio (Figura IV.2.22) y una capacidad de 100 litros.



Figura IV.2.22 – Hormigonera

Previamente al amasado, se disponen los áridos, el FCC, el filler calizo (dependiendo de la serie que se realice) y el activador alcalino, además del resto de utensilios necesarios como llanas, palas, etc (Figura IV.2.23). También se preparan los moldes cúbicos y la bloquera para el caso de los bloques.

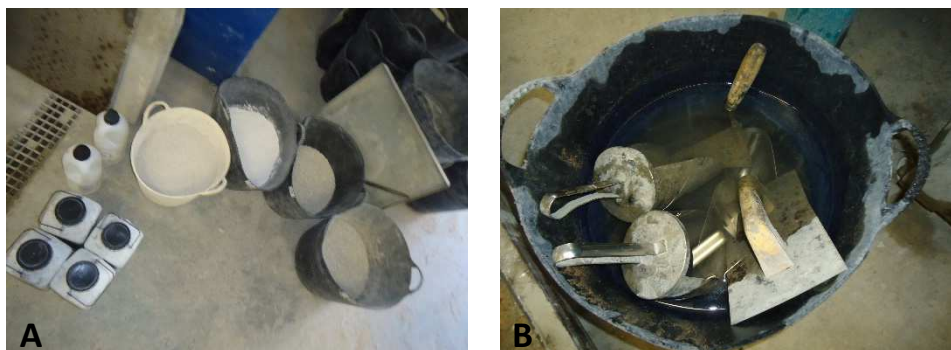


Figura IV.2.23 – A) Materiales. B) Útiles necesarios para el amasado

El proceso de amasado, tanto para la fabricación de probetas como de bloques fue el siguiente:

- Se mezcla en primer lugar la grava y la arena machacada durante 30 segundos. Se añade el FCC y se mezcla todo hasta los 3 minutos (además del filler en las amasadas que correspondan) (Figura IV.2.24).

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros



Figura IV.2.24 – A) Árido. B) Arena. C) FCC

- Se añade el activador alcalino a lo largo de 1 minuto (Figura IV.2.25).



Figura IV.2.25 – Adición del activador alcalino

- Se continúa con el amasado 3 minutos más, hasta que la mezcla sea homogénea, completando un total de 7 minutos desde el comienzo del proceso (Figura IV.2.26).



Figura IV.2.26 – Amasado finalizado

- En el amasado de las series de probetas en las que se añadió agua, se hizo a partir del minuto 7, con una duración de 2 minutos, alcanzando el amasado una duración total de 9 minutos.

Vibrado

En el caso de las probetas cúbicas, una vez se ha finalizado el proceso de amasado, se rellenan los moldes con la mezcla preparada mediante vertido directo y posteriormente se colocan sobre la mesa vibratoria (Figura IV.2.27) sujetándolos manualmente durante aproximadamente 3 minutos, para conseguir que la mezcla se compacte adecuadamente.

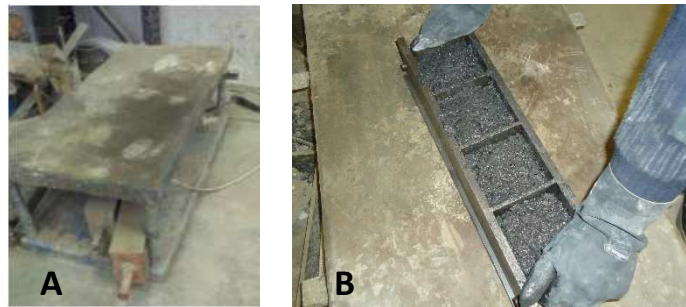


Figura IV.2.27 – Mesa vibratoria (A) y proceso de compactado (B)

Posteriormente al vibrado, se procede a retirar el hormigón residual y se realiza la nivelación de la superficie de los cubos mediante el uso de la llana (Figura IV.2.28).



Figura IV.2.28 – Proceso de enrase de los cubos

En el caso de los bloques, el vibrado se realizó mediante la máquina vibratoria acoplada al molde exterior y conectada mediante una batería, con una duración de 3 minutos aproximadamente. El vibrado de la mezcla se realizaba a medida que se rellenaba el molde. Siguiendo el propio manual de uso de la bloquera [11], tras el hormigonado se niveló la superficie y se volcó el molde mediante un giro de 180° respecto al eje longitudinal para realizar el desmoldeo.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

A continuación, se retira el molde interior (que da forma al alveolo) y, finalmente, con ayuda de la placa superior, se retira el molde exterior. Debido a la reología del hormigón geopolimérico resulta difícil extraer el bloque del molde, lo que en ocasiones genera deformaciones en el mismo.

Es necesario resaltar que el conjunto del molde ha de colocarse sobre un plástico o similar cubierto también con una película de vaselina, para evitar la adherencia de la base del bloque.

En la Figura IV.2.29 se muestran los bloques de hormigón geopolimérico.



Figura IV.2.29 – Bloques de hormigón geopolimérico

Curado

Tras el proceso de vibrado y enrase de los cubos, los moldes se depositan en una cámara húmeda ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$ y 95 % de humedad relativa) cubriéndolos con un plástico. De esta forma, a las 24 horas se desmoldan, se cubre cada cubo con film plástico para protegerlos de la pérdida de humedad y de la carbonatación y se devuelven a su lugar de curado hasta que se cumpla la edad de rotura para cada caso.

En cuanto a los bloques, una vez se han retirado del molde o bloquera, se dejan en ambiente de laboratorio, con una humedad relativa media de aproximadamente el 60% y tapados con un plástico las primeras 24 horas para evitar una rápida pérdida de humedad, hasta la edad de rotura que corresponda.

En la Figura IV.2.30 A y B, se observan las probetas cúbicas y los bloques ya endurecidos.

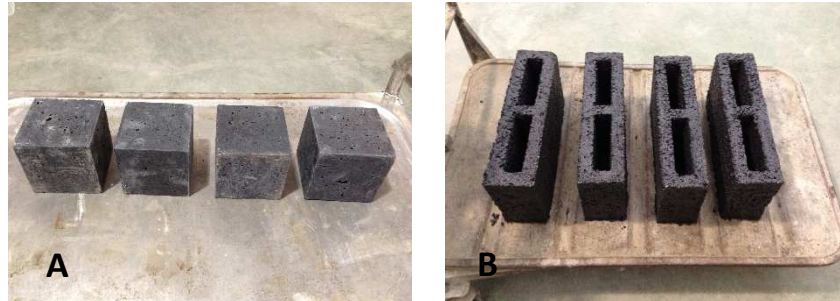


Figura IV.2.30 – Probetas cúbicas (A) y bloques (B)

2.13 Medidas de trabajabilidad

Las medidas de trabajabilidad se realizaron en morteros geopoliméricos, utilizando una mesa de sacudidas y siguiendo el procedimiento expuesto en la norma UNE 83-811-92 [12], aunque se han realizado algunas modificaciones respecto a dicha norma.

La mesa de sacudidas consta de las siguientes partes (Figura IV.2.31-A):

- Un armazón de acero colocado sobre una base rígida horizontal
- La propia mesa construida de acero sostenida por dicho armazón
- Una placa de vidrio de 0,7 cm de espesor y 35 cm de diámetro, sujeta al tablero
- Una leva para levantar la mesa a la altura indicada por la norma, y dejarla caer por su propio peso

Para realizar el ensayo, también es necesario un molde tronco-cónico (Figura IV.2.31-B). Este molde se ha hecho con un recubrimiento de PVC y en su interior se le ha dado forma de tronco de cono con la ayuda de metacrilato. La altura del cono es de 6 cm y sus diámetros interiores son de 9,7 cm en la base y 7 cm en la parte superior. Ha sido necesaria la utilización de dichos materiales para evitar que la matriz geopolimérica se quedase adherida al cono.

Cuenta con una tolva para facilitar la colocación del material, la cual encaja en la parte superior. El pisón es un cilindro de madera de 4 cm de diámetro y 250 g de peso. Su función es la de compactar el mortero una vez introducido en el molde.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

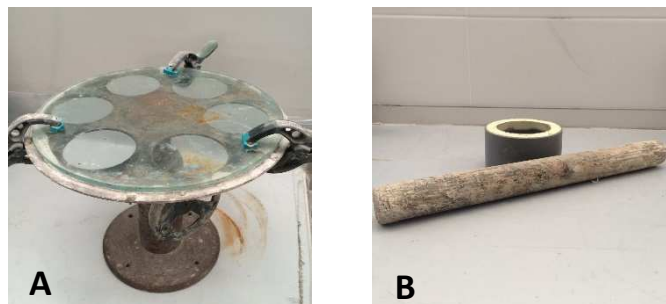


Figura IV.2.31 – A) Mesa de sacudidas y B) molde tronco-cónico

El proceso seguido para la realización de las medidas de trabajabilidad es el siguiente:

- Se coloca el molde con su tolva en el centro de la mesa previamente humedecida con agua para evitar que la matriz geopolimérica se quede adherida.
- Se rellena el molde en dos fases adicionando en cada una de ellas el mortero necesario para cubrir la mitad del volumen del molde
- Se apisona manualmente el contenido de cada fase con diez golpes de pisón, con una frecuencia aproximada de un golpe cada segundo.
- Se retira la tolva enrasando a la vez la superficie
- Se retira el molde muy lentamente y se deja caer el tablero de la mesa por su propio peso sobre la leva quince veces, con una frecuencia de una vez por segundo.
- Se miden dos diámetros perpendiculares de la masa extendida.
- Se repiten otros 15 golpes y se vuelven a medir dos diámetros perpendiculares.

Se obtendrá entonces un rango de trabajabilidades, expresado en mm, como la media de los dos valores obtenidos después de los primeros 15 golpes y la media de los dos valores finales, después de 30 golpes en total.

2.14 Medidas de resistencia mecánica

Morteros

La resistencia mecánica de los morteros fueron realizadas sobre probetas prismáticas de dimensiones de 4x4x16 cm de acuerdo con lo establecido en la norma UNE-EN 196-1:2005 [5]. Cabe destacar que para cada edad de rotura fueron ensayadas 3 probetas,

obteniéndose 3 valores de resistencia a flexión y 6 valores de resistencia a compresión. A partir de estos datos fue calculado el promedio de dichos valores afectados por la desviación estándar. En la Figura IV.2.32 se muestran los equipos utilizados para la realización de los ensayos de resistencia a flexión y compresión de morteros.



Figura IV.2.32 – Prensas utilizadas para ensayos de flexión (A) y compresión (B) de morteros

Hormigones

En la determinación de la resistencia a compresión de probetas y bloques se utilizó una prensa servocontrolada Ibertest, modelo MEH-3000-LCMD2W de 3000 kN (Figura IV.2.33), de acuerdo con la norma UNE-EN 12390-4:2001 [13].

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros



Figura IV.2.33 – Prensa Ibertest para la rotura de hormigón geopolimérico

Para la consecución de este ensayo se ha seguido la metodología especificada por las normas UNE-EN 12390-3:2009 [14] y UNE-EN 772-1 :2011 [15] para la preparación y colocación de las probetas y los bloques, respectivamente, incluyendo referencia al uso de platos auxiliares y de bloques espaciadores (Figura IV.2.34).



Figura IV.2.34 – Colocación de las piezas en la prensa

En el caso de las probetas cúbicas, se han dispuesto de 4 probetas de la misma serie, y el valor de resistencia es la media aritmética de los 4 resultados, mientras que para el caso de los bloques se han roto 3 bloques por edad.

Tal como indican las citadas normas, la velocidad de carga debe estar comprendida entre 0,2 MPa/s y 1,0 MPa/s. En el presente ensayo, el valor de la velocidad de carga fue 8,8357 kN/s, que para el caso de las probetas cúbicas, con un área de contacto de 10000 mm²,

equivale a 0,88 MPa/s; y en el caso de los bloques, con un área neta de contacto de 26600 mm², equivale a 0,33 MPa/s.

La resistencia a compresión viene dada por la ecuación:

$$f_c = \frac{F}{A_c}$$

Donde:

f_c es la resistencia a compresión (MPa)

F es la carga máxima de rotura (N)

A_c es el área transversal de la probeta sobre la que actúa la fuerza de compresión (mm²)

Previamente al ensayo de compresión, se ha procedido al refrentado con azufre (Figura IV.2.35), únicamente en el caso de los bloques, y siguiendo el procedimiento establecido en la norma UNE-EN 772-1: 2011 [15].



Figura IV.2.35 – Bloques refrentados

En la Figura IV.2.36, se pueden observar una probeta cúbica y un bloque, después de su rotura.



Figura IV.2.36 – Probeta cúbica y bloque después de su rotura

3_ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, “Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste,” *Construction and Building Materials*, vol. 43, pp. 98–106, Jun. 2013.
- [2] “UNE-EN 197-1, Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.” AENOR, 2011.
- [3] Yasna Pamela Segura Sierpe, “Estudios preliminares de cemento hidratado para su reutilización en geopolímeros,” Trabajo de investigación, Universitat Politècnica de Valencia, 2013.
- [4] Comité ACI 116, “Terminología del cemento y el hormigón.” http://www.concretonline.com/pdf/05cementos/art_tec/glosario.pdf.
- [5] “UNE-EN 196-1, Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.” AENOR, 2005.
- [6] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, A. Mellado, and L. M. Ordoñez, “Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 2, pp. 227–231, Feb. 2001.
- [7] Douglas A. Skoog and James J. Leary, *Análisis Instrumental*, 4th ed. McGraw-Hill, 1994.
- [8] Fernando Burriel Marti, Siro Arribas Jimeno, Felipe Lucena Conde, and Jesus Hernández Méndez, *Química analítica cualitativa*, 14th ed. Paraninfo, 1991.
- [9] “UNE-EN 12390-1, Ensayos de hormigón endurecido. Parte 1: forma, dimensiones y otras características de las probetas y moldes.” AENOR, Versión corregida Abril 2014-2013.



- [10] “UNE-EN 12390-2, Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia.” AENOR, 2009.
- [11] J. P. M. Parry and Associates Ltd, *JPA - ITW CONCRETE BLOCK TECHNOLOGY*, User’s manual. 1992.
- [12] “UNE 83-811-92, Morteros. Métodos de ensayo. Morteros frescos. Determinación de la consistencia. Mesa de sacudidas (método de referencia).” AENOR, 1992.
- [13] “UNE-EN 12390-4, Ensayos de hormigón endurecido. Parte 4: Resistencia a compresión. Características de las máquinas de ensayo.” AENOR, 2001.
- [14] “UNE-EN 12390-3, Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas.” AENOR, 2009.
- [15] “UNE-EN 772-1, Métodos de ensayo de piezas para fábricas de albañilería. Parte 1: Determinación de la resistencia a compresión.” AENOR, 2011.

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos tras la realización de un exhaustivo trabajo de caracterización de los principales materiales utilizados para la investigación, así como del estudio del comportamiento de dichos materiales en pastas, morteros y hormigones obtenidos por activación alcalina.

Una vez se hayan definido correctamente las materias de partida, se describirán los tratamientos a los que se ha sometido la ceniza de cáscara de arroz para su uso como disolución activadora mediante su mezcla con hidróxido sódico.

A continuación, se estudiarán los sistemas geopoliméricos constituidos por la disolución activadora obtenida a partir de la ceniza de cáscara de arroz y por un material silicoaluminoso, el catalizador usado de craqueo catalítico que se utilizará como precursor. Por una parte, se realizará un estudio de la influencia de los distintos tratamientos a los que se somete la ceniza de cáscara de arroz para la obtención del activador, sobre la resistencia mecánica de los morteros siguiendo un mismo patrón de curado, y en segundo lugar, se estudiará la evolución de resistencias mecánicas de los morteros con el tiempo de curado para un mismo tratamiento y para distintos procedimientos de curado. Paralelamente a este trabajo, se realizó un estudio microestructural mediante la elaboración de pastas en distintas condiciones.

En virtud de los resultados obtenidos, se decide evaluar cómo afecta a la resistencia mecánica de morteros de activación alcalina el uso de hidróxido potásico y el silicato potásico en la preparación de la disolución activadora. A su vez, se elaboran pastas para un estudio microestructural de las matrices geopoliméricas.

Una vez confirmado el buen comportamiento del uso de la CCA en la preparación del activador alcalino y del FCC como precursor, se llevó a cabo una evaluación, en pastas y

morteros, del comportamiento de diversos sistemas geopoliméricos con el uso otros precursores, también residuos como el FCC.

Con el fin de demostrar la viabilidad práctica en el uso de este tipo de materiales geopoliméricos en construcción en contextos de subdesarrollo, se realizó un estudio preliminar elaborando bloques de hormigón geopolimérico de bajo coste económico y medioambiental, en la que se modificó la relación árido/conglomerante y su relación sobre la resistencia a compresión de los bloques.



1_CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

En este apartado se lleva a cabo una caracterización de la ceniza de cáscara de arroz (CCA), que se ha utilizado en su forma original y molida, del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC), y de los diferentes precursores alternativos a éste utilizados para la realización de la presente *Tesis Doctoral*, como son el ladrillo molido, la escoria de alto horno y el cemento hidratado carbonatado. Para ello, fueron empleadas técnicas instrumentales como la Fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico (TG), granulometría por difracción láser (ADL), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). De esta forma, se ha logrado determinar la composición química, la morfología y mineralogía de estos materiales empleados para este estudio.

1.1 La ceniza de cáscara de arroz

La ceniza de cáscara de arroz, tanto original como molida, se ha utilizado como fuente de sílice para la formación de silicato de sodio (Na_2SiO_3) o de potasio (K_2SiO_3) en la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente o geopolímeros.

Dichos compuestos se formarán mediante la mezcla de la ceniza de cáscara de arroz y los hidróxidos de sodio o potasio, según corresponda. Para que la mezcla sea efectiva, se aplicarán una serie de tratamientos térmicos y mecánicos que se detallarán en el Capítulo V_2: Preparación del activador alcalino.

1.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Fluorescencia de rayos X (FRX) fue utilizada para determinar la composición química, en forma de óxidos, de los materiales utilizados para la realización del presente trabajo de investigación.

En la Tabla V.1.1, se observa la composición química de la ceniza de cáscara de arroz

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	PF*	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cl ⁻
CCA	85,58	0,25	0,21	1,83	0,5	0,26	3,39	6,99	-	0,67	-	0,32

Tabla V.1.1- Composición química de la ceniza de cáscara de arroz utilizada (% en peso), *pérdida al fuego

La ceniza de cáscara de arroz presenta, como componente principal, el SiO₂ (85,58%), así como una elevada pérdida al fuego (6,99%). Se observó una cierta variabilidad en la pérdida al fuego en las distintas partidas de CCA, obteniendo un valor medio aproximado de un 9%. Estas diferencias podrían ser debidas al tipo de cascarilla utilizada en el proceso de combustión, no se puede olvidar que las propiedades de la ceniza pueden depender en parte de la variedad del arroz, así como del proceso de combustión, que aunque se produce en condiciones bastante homogéneas en una planta de cogeneración, pueden producirse variaciones significativas en los procesos de parada y puesta en marcha de la planta.

La pérdida al fuego se debe fundamentalmente al carbón inquemado presente en la CCA, aunque también puede deberse a la volatilización de los grupos OH⁻. En el caso que nos ocupa, la temperatura de combustión de la cascarilla de arroz es muy elevada, superando los 1000°C, debido al diseño de la cámara de combustión de la planta de cogeneración, en la que se inyecta la cascarilla de arroz produciéndose una combustión espontánea que dura unas décimas de segundo, lo que hace subir bruscamente la temperatura. Esta elevada temperatura de combustión durante un corto periodo de tiempo, junto con la presencia de K₂O, que es un fundente, explicaría que la CCA fundiese parcialmente atrapando una parte del carbón inquemado entre la masa fundida rica en potasio (carbón inquemado ocluido). Este hecho explicaría el por qué cuando se realiza el ensayo de pérdida al fuego, la muestra no queda totalmente blanca sino con un tono grisáceo, ya que sólo se pierde una parte del carbón inquemado (el que no se encuentra ocluido). El carbono ocluido al no estar en contacto con el aire no puede sufrir el proceso de combustión [1].

El hecho comentado anteriormente, se puede observar a simple vista en la Figura V.1.1, donde el color negro de la CCA no desaparece totalmente después del proceso de combustión a 950°C, lo que indicaría que el carbón inquemado no ha desaparecido totalmente, sino que se transforma en un color grisáceo que pondría de manifiesto, que si bien una parte del carbón ha sido eliminado en el proceso de combustión, otra parte del mismo, al quedar ocluido permanece en la CCA.



Figura V.1.1 – A) Ceniza de cáscara de arroz original. B) Ceniza de cáscara de arroz calcinada

El segundo componente, en orden de importancia, es el potasio ($K_2O=3,4\%$ aproximadamente). El contenido de óxido de potasio varía dependiendo del tipo y la cantidad de fertilizantes empleados en el cultivo del arroz [2].

Como cabía esperar, no se observan diferencias en la composición química de la ceniza de cáscara de arroz original y la molida [3].

1.1.2 Residuo insoluble en ácido clorhídrico

Con el siguiente análisis, se determina el residuo insoluble en HCl de la ceniza de cáscara de arroz original, residuo constituido fundamentalmente por SiO_2 en presencia de una pequeña cantidad de impurezas, que no se disuelvan en este ácido.

El proceso seguido para determinar dicho valor, se describe en el Capítulo IV_ METODOLOGÍA EXPERIMENTAL, Punto 2_ Equipos y procedimientos experimentales.

El residuo insoluble en HCl de la ceniza de cáscara de arroz es del 86,85%. Este dato muestra la concordancia con la composición de la ceniza de cáscara de arroz obtenida por

fluorescencia de rayos X, donde la suma de los óxidos de silicio, aluminio y hierro sumaban un 86,04%.

1.1.3 Contenido de Sílice amorfa y cristalina

A partir del dato de residuo insoluble obtenido en el apartado anterior, se puede calcular la cantidad de sílice total pura que presenta la ceniza de cáscara de arroz. Dicho proceso se explica en el Capítulo IV_ METODOLOGÍA EXPERIMENTAL, Punto 2_ Equipos y procedimientos experimentales.

El contenido de sílice amorfa y cristalina es un dato importante para conocer la reactividad puzolánica de un material en las mezclas de puzolanas con cemento. Por regla general, la reactividad puzolánica está directamente relacionada con el contenido en sílice y/o alúmina en estado amorfo. Para el caso particular de la ceniza de cáscara de arroz diversos estudios han demostrado dicho comportamiento [4–7], así como también se reportan datos del estudio de cenizas de cáscara de arroz cristalinas con propiedades puzolánicas [8], en las que su grado de finura y la temperatura de curado son variables a tener en cuenta.

Si para la reacción puzolánica el contenido en material amorfo es un factor fundamental cuando la CCA se mezcla con un hidróxido alcalino para obtener un activador en un sistema geopolimérico, esto no es siempre así. Ciertos autores han reportado que tanto la sílice amorfa como la sílice cristalina presentes en la ceniza de cáscara de arroz, reaccionan con el hidróxido alcalino para formar silicato sódico que participa en el proceso de activación alcalina, siempre y cuando las condiciones de alcalinidad y temperatura sean adecuadamente ajustadas [9], [10].

La cantidad de sílice total calculada presente en la muestra de CCA es de 81,2%, que difiere ligeramente del valor obtenido por fluorescencia de rayos X (FRX) que fue del 85,58%, teniendo en cuenta que se trata de técnicas muy diferentes.

A continuación, sabiendo que el 81,2% de los componentes de la ceniza de cáscara de arroz es sílice, se puede determinar qué proporción de esta sílice es amorfa, ya que este parámetro, junto con el grado de finura, van a influir en la reactividad de la ceniza [11].

Las normas UNE 80225:2012 [12] y UNE-EN 196-2:2014 [13] especifican, que el porcentaje de sílice reactiva contenido en las puzolanas está determinado por la diferencia entre la cantidad total de sílice y la que permanece inalterada (sílice cristalina) en el residuo insoluble después de ser atacada la muestra por ácido clorhídrico y llevada a ebullición durante 4 horas con KOH 4M. Sin embargo, Payá y colaboradores [11] demuestran que para la ceniza de cáscara de arroz, este tiempo es excesivo, porque se disolvería, no sólo la sílice amorfa, sino también la cristalina.

El proceso llevado a cabo sobre la ceniza de cáscara de arroz se detalla en el Capítulo IV_ METODOLOGÍA EXPERIMENTAL, Punto 2_ Equipos y procedimientos experimentales.

Tras este proceso, se ha obtenido un 31,5 % de sílice amorfa y un 49,7% de sílice cristalina. De acuerdo a ensayos posteriores, se verá que la reactividad de la ceniza de cáscara de arroz con el hidróxido alcalino para formar el silicato correspondiente es alta, por lo que la sílice cristalina si aporta reactividad, tal y como lo reportan ciertos trabajos de investigación [9]. En este caso, la ceniza calcinada a 850°C que es más cristalina, es también más reactiva que la calcinada a 650°C y que la ceniza original.

1.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

El estudio por Difracción de Rayos X (DRX) proporciona información sobre la composición mineralógica presente en el material a estudiar.

En la Figura V.1.2, se puede ver el difractograma correspondiente a la ceniza de cáscara de arroz de Dacsa. En él se puede observar la presencia de sustancias amorfas, al apreciar desviaciones de la línea base entre valores de 2θ de 15 y 30°. Se observan también ciertos picos, lo que nos indica la presencia de estructuras altamente cristalinas de SiO_2 , como la cristobalita, la tridimita y el cuarzo. Se puede identificar el pico de mayor intensidad en torno a $2\theta = 23^\circ$, que se correspondería con la cristobalita. El difractograma confirmaría los resultados obtenidos en la determinación de sílice cristalina y amorfa.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

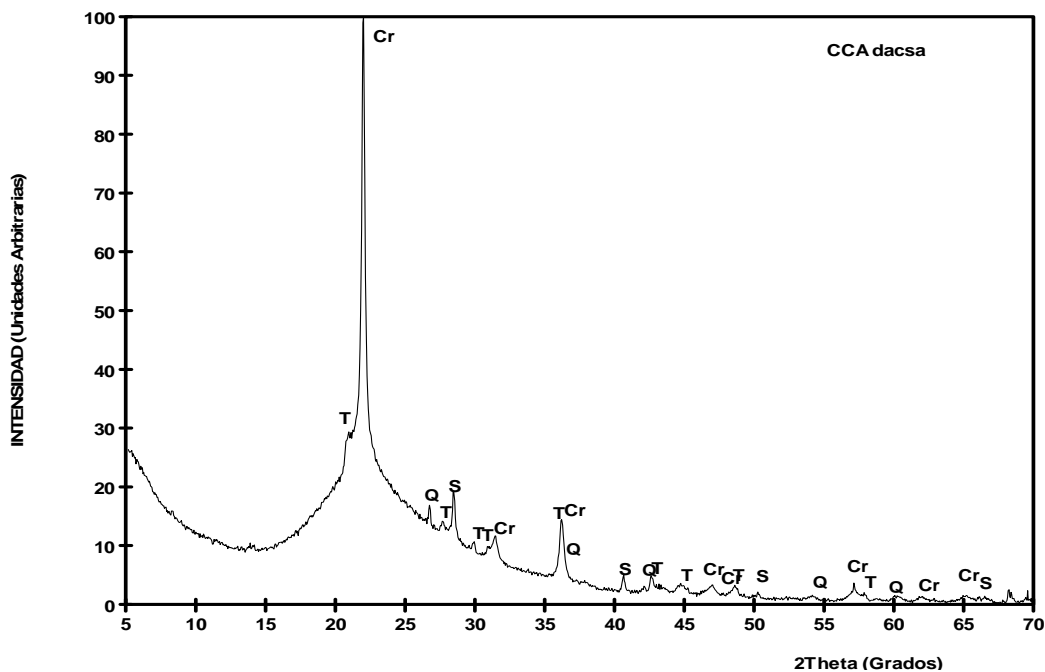


Figura V.1.2 – Difractograma de la ceniza de cáscara de arroz. T: tridimita (SiO₂); Cr: Cristobalita (SiO₂); Q: Cuarzo (SiO₂); S: Silvina (KCl)

1.1.5 Análisis térmico (TG)

La aplicación de análisis térmico a los distintos materiales utilizados, permite conocer si se producen transformaciones químicas que impliquen variaciones de masa, cuando la muestra se somete a un proceso de calentamiento.

Para la realización de este ensayo, se han fijado los siguientes parámetros:

- Intervalo de calentamiento: 35-1000 °C.
- Velocidad de calentamiento: 10°C/min.
- Crisol de alúmina de 70 µL con tapa.
- Atmósfera de aire seco
- Flujo de aire: 75 ml/min
- Cantidad de muestra ensayada: aproximadamente 20 mg.

En la Figura V.1.3, se representa la curva termogravimétrica (TG) y la derivada de ésta (DTG) para la ceniza de cáscara de arroz original. La curva TG indica una pérdida de masa considerable entre los 400 y 600°C con un pico de la curva DTG centrado a 528°C. Esta pérdida de masa, del orden de 6,57%, y puede ser debida a procesos de oxidación del carbón [14]. Dichas curvas, no presentan diferencias significativas para la ceniza de cáscara de arroz molida.

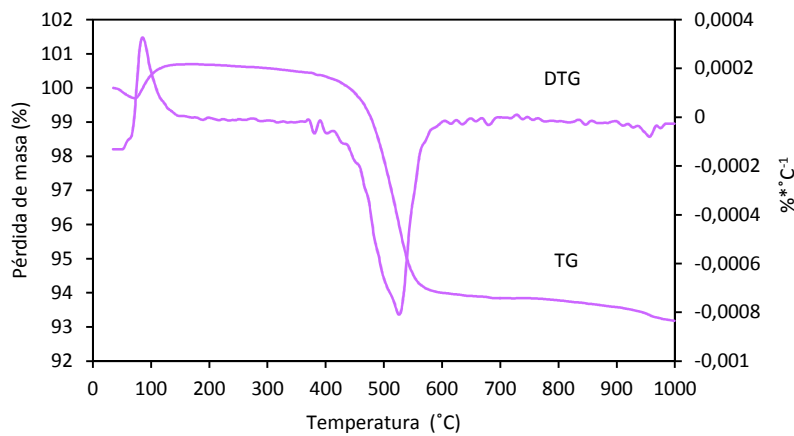


Figura V.1.3 - Curvas TG y DTG de la ceniza de cáscara de arroz original.

1.1.6 Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL)

El análisis granulométrico por difracción de rayos láser nos proporciona información sobre la distribución del tamaño de partículas de un material. Para la realización de este trabajo de investigación, se han utilizado dos tipos de cenizas de cáscara de arroz: una original (CCAO) y otra molida (CCAm), para ver las diferencias de comportamiento entre ambas. Para la obtención de la ceniza molida, se ha sometido a la ceniza original a un proceso de molienda de 4 horas en molino industrial, según se indica en el Capítulo IV_Metodología experimental. Apartado 1.1.

En la Figura V.1.4, se muestran las curvas granulométricas correspondientes a la ceniza de cáscara de arroz en su estado original y molido.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

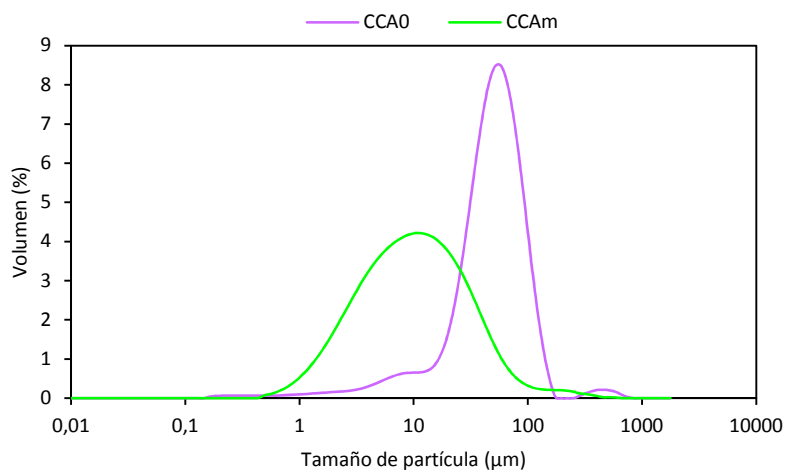


Figura V.1.4 – Curvas de distribución granulométrica de la ceniza de cáscara de arroz original y molida

La ceniza de cáscara de arroz original, presenta un tamaño de partícula mayor, situándose la mayor parte de sus partículas en el intervalo entre 11 μm y 200 μm . La curva granulométrica correspondiente a la ceniza de cáscara de arroz molida se encuentra desplazada hacia tamaños de partícula inferiores, apreciándose una mayor homogeneidad en la distribución de tamaños de partícula respecto a la ceniza original.

En la Tabla V.1.2 se muestran, el diámetro medio de partícula, los percentiles $d_{(0,1)}$, $d_{(0,5)}$, $d_{(0,9)}$ y el porcentaje de material por debajo de 63 μm , de los dos tipos de ceniza.

	$d_{\text{medio}} (\mu\text{m})$	$d_{(0,1)} (\mu\text{m})$	$d_{(0,5)} (\mu\text{m})$	$d_{(0,9)} (\mu\text{m})$	Partículas < 63 μm (%)
CCAO	62,242	17,899	53,08	103,668	64,71
CCAm	20,312	2,511	10,514	41,246	95,62

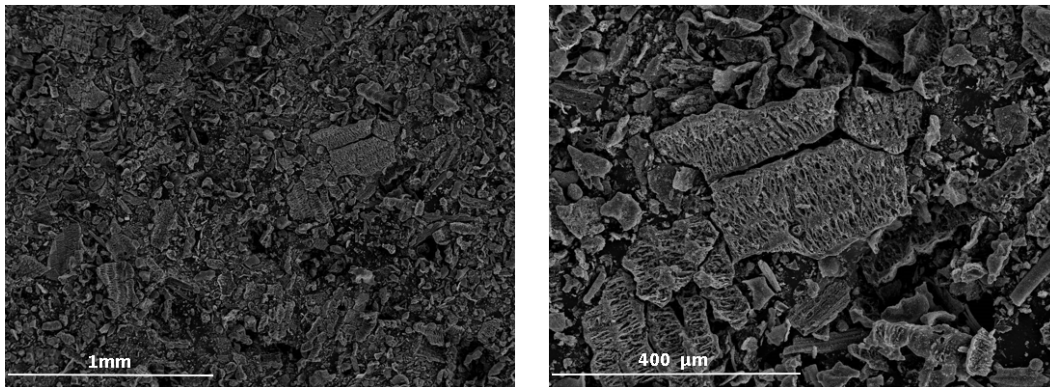
Tabla V.1.2 – Principales parámetros granulométricos de la ceniza de cáscara de arroz original (CCAO) y molida (CCAm)

En la tabla se observa una gran diferencia entre el tamaño medio de partícula de la ceniza original ($d_{\text{medio}}=62,242 \mu\text{m}$) y la molida ($d_{\text{medio}}=20,312\mu\text{m}$). El 90% de las partículas de ceniza de cáscara de arroz original están por debajo de 104 μm mientras que las de la ceniza molida están por debajo de 41 μm . De la misma manera, el 50% de las partículas de ceniza de cáscara de arroz original se encuentran por debajo de 53 μm , siendo de 10 μm el valor de la ceniza molida. Esto convierte a la ceniza molida en un material de gran finura

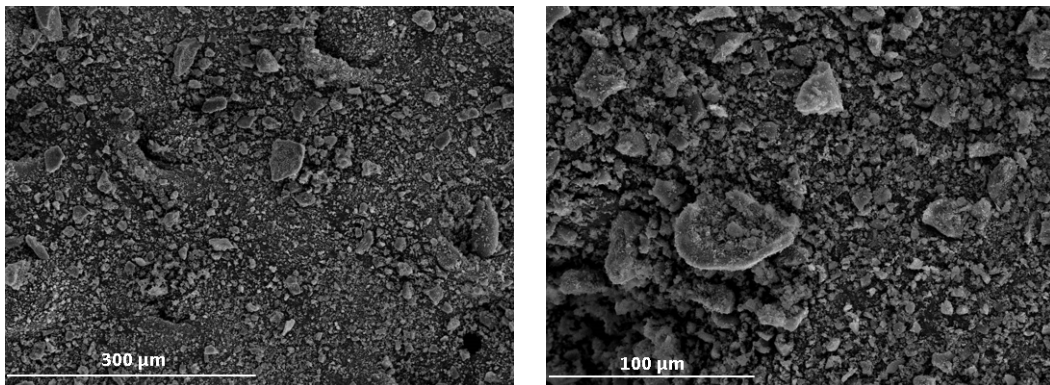
para su uso como adición mineral [3] o como fuente de sílice para la preparación de activadores alcalinos en las reacciones de geopolimerización [9], [10], [15].

1.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se ha utilizado para conocer la morfología, aspecto y textura de las partículas de la ceniza de cáscara de arroz, en su estado original (CCAO) y molido (CCAm). En la Figura V.1.5 se recogen algunas micrografías de la ceniza de cáscara de arroz original (CCAO) y molida (CCAm) a distinto número de aumentos.



CCAO



CCAm

Figura V.1.5 - Micrografías de las partículas de la ceniza de cáscara de arroz en su estado original (CCAO) y molido (CCAm).

Como se puede observar en las micrografías, la ceniza de cáscara de arroz en su estado original (CCAO), presenta una forma irregular manteniendo su estructura celular porosa [2]. Además, es posible detectar fácilmente la estructura original de la cáscara de arroz, debido al “esqueleto” rígido compuesto por sílice el cual no es fácilmente destruido en el proceso de combustión [10]. En este caso, se puede observar la parte interna de la cáscara de arroz constituida por una gran cantidad de conductos en forma de túneles, lo que supondría un aumento de la superficie específica del material [16]–[18].

Después de la molienda, se observa también principalmente una forma irregular de las partículas, en este caso, de partículas más pequeñas, por lo que no es posible apreciar la estructura de la cáscara de arroz ya que ha sido destruida por el proceso de molienda [2].

1.1.8 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

A continuación, en la Figura V.1.6, se mostrarán el espectro de Infrarrojo de la ceniza de cáscara de arroz en su estado original (CCAO) y molido (CCAm).

Se puede observar que los dos espectros son muy similares.

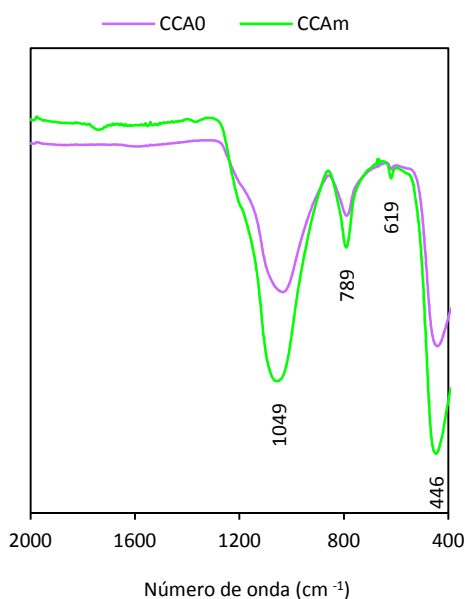


Figura V.1.6 – Espectros FTIR de la ceniza de cáscara de arroz original (CCAO) y molido (CCAm)

De acuerdo a la Figura V.1.6, se pueden detectar una serie de picos que se describen a continuación:

- En torno a 1049 cm^{-1} se observa una banda, que podría corresponder con las vibraciones de valencia de los tetraedros SiO_4 atribuibles a elongaciones simétricas y asimétricas de los enlaces O-Si-O [19], [4]. Se puede observar también, la existencia de un pequeño hombro que es característico de la sílice amorfa polimerizada [20]. El tamaño de este hombro nos indica que la cantidad de sílice amorfa en la ceniza no es excesiva, como se ha comprobado en el ensayo anteriormente descrito (punto 1.1.3), en el cual se estima que la cantidad de sílice amorfa presente es del 31,5%.
- A 789 cm^{-1} aproximadamente existe una banda característica de SiO_2 (formación de los enlaces O-Si).
- A 619 cm^{-1} se observan unos picos no muy intensos, que se podrían producir debido a las vibraciones de los grupos silanol (Si-OH) [21].
- En torno a 446 cm^{-1} se observa de nuevo una banda, consecuencia de la vibración angular de deformación de los enlaces Si-O-Si [21].

1.2 El catalizador gastado de craqueo catalítico

El catalizador usado de craqueo catalítico (FCC), se ha utilizado como precursor, para formar el conglomerante activado alcalinamente o geopolímero. Se incluye a continuación la caracterización físico-química del mismo mediante distintas técnicas instrumentales.

1.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química, en forma de óxidos, del catalizador usado de craqueo catalítico se muestra en la Tabla V.1.3.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	PF*	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cl ⁻
FCC	47,76	49,26	0,6	0,11	0,17	0,02	0,02	0,51	0,31	0,01	1,22	-

Tabla V.1.3 - Composición química de catalizador usado de craqueo catalítico utilizado (% en peso), *pérdida al fuego

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

Este material presenta una naturaleza silicoaluminosa (el 97% de su composición la forman el SiO_2 y Al_2O_3 , prácticamente ambos óxidos en la misma proporción). Según la bibliografía consultada, materiales con esta composición química, son similares al metacaolín, y tendrían un buen comportamiento como precursores en las reacciones de geopolimerización [22]–[25].

1.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

El FCC también presenta una estructura que se podría definir como mixta (Figura V.1.7), en lo que a compuestos amorfos y cristalinos se refiere [26], es decir, existen picos definidos correspondientes a compuestos cristalinos, a la vez que se observa una desviación de la línea base generando una banda ancha entre los $2\theta = 15 - 35^\circ$, característica de material amorfo.

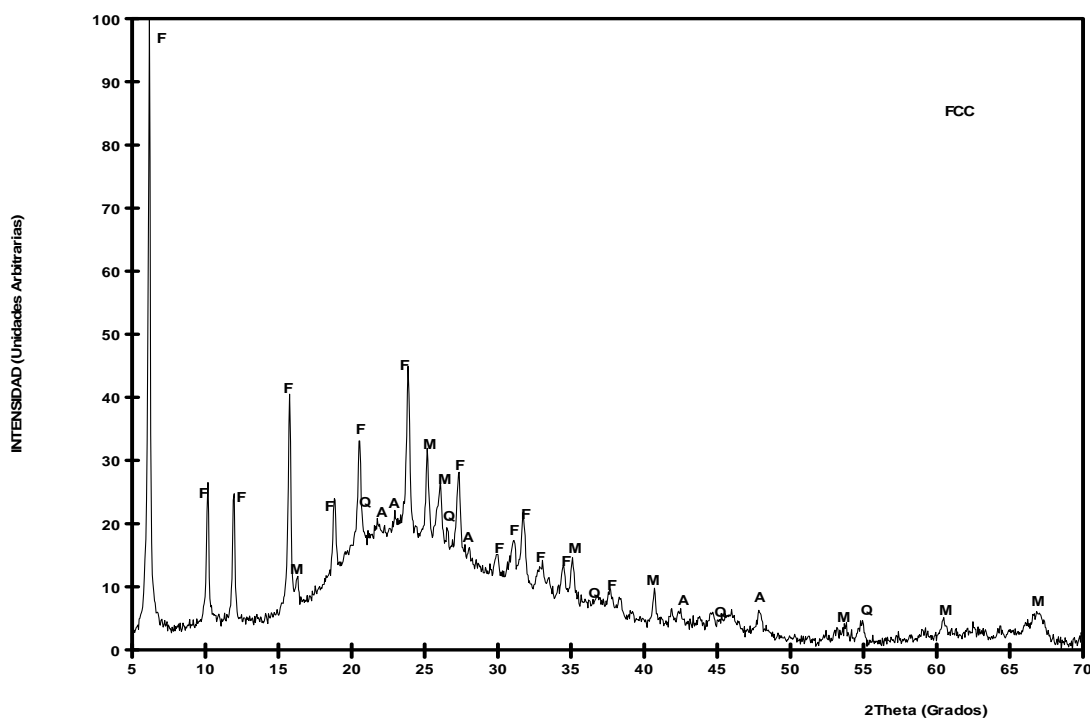


Figura V.1.7 – Difractograma correspondiente al FCC. F: Faujasita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), M: Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), A: Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Q: Curazo (SiO_2)

Dichos picos que representan compuestos de tipo cristalino se corresponden con Faujasita (F), que presenta una estructura zeolítica y es el compuesto mayoritario y mullita (M) como componente secundario. También se observan trazas de cuarzo y de feldespatos como la albita.

1.2.3 Análisis térmico (TG)

A continuación, se presenta el estudio mediante termogravimetría del catalizador usado de craqueo catalítico. Las condiciones del ensayo son las mismas que las elegidas para la ceniza de cáscara de arroz, que se incluyen en el apartado 1.1.5 del presente capítulo.

En la Figura V.1.8, se muestran las curvas TG y DTG del FCC.

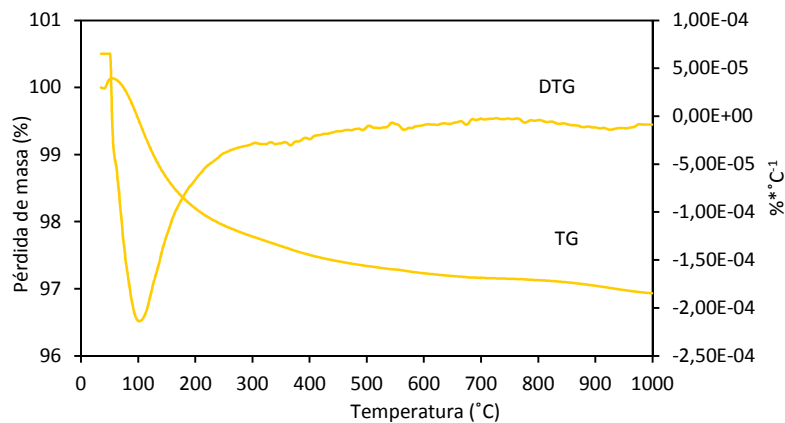


Figura V.1.8 - Curvas TG y DTG correspondientes al catalizador usado de craqueo catalítico

La curva TG, muestra una pérdida de masa continua (3% aproximadamente), a medida que va aumentando la temperatura. Se observa en la curva DTG, un pico entre 100-200°C (centrado a 105°C) y que puede ser debido a la humedad que posee la muestra y a los grupos OH residuales de los silicoaluminatos [27]. Debido a que esta pérdida de masa es muy pequeña, se podría afirmar que este material es bastante estable frente al aumento de la temperatura.

1.2.4 Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL)

El catalizador ha sido suministrado molido, directamente de fábrica, cuya distribución granulométrica se muestra en la Figura V.1.9.

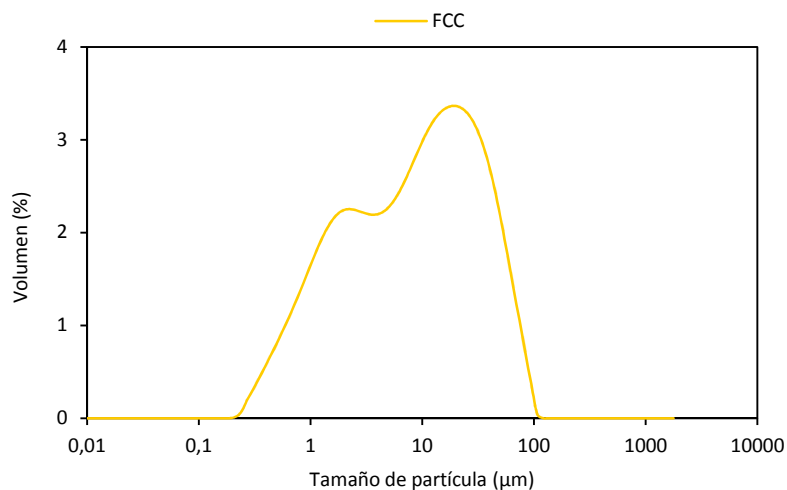


Figura V.1.9 – Curva de distribución granulométrica del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC)

La curva granulométrica del FCC, es una curva ancha y con dos hombros diferenciados. El primero de ellos centrado en 0,2-4 µm y el segundo entre 10-70 µm.

En la Tabla V.1.4 se observan los principales parámetros granulométricos correspondientes a este material: el diámetro medio de partícula y los percentiles $d_{(0,1)}$, $d_{(0,5)}$, $d_{(0,9)}$, fundamentales a la hora de caracterizar un material.

	$d_{\text{medio}} (\mu\text{m})$	$d_{(0,1)} (\mu\text{m})$	$d_{(0,5)} (\mu\text{m})$	$d_{(0,9)} (\mu\text{m})$	Partículas < 63µm (%)
FCC	17,116	1,097	9,609	45,119	96,42

Tabla V.1.4 - Principales parámetros granulométricos del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC)

Se observa, a su vez, que el catalizador usado de craqueo catalítico (FCC), presenta un tamaño medio de partícula de 17,116 µm, del mismo orden que el de la ceniza de cáscara de arroz molida (CCAm).

1.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha podido observar la morfología y textura de las partículas que forman el catalizador usado de craqueo catalítico (FCC).

En la Figura V.1.10, se pueden ver las micrografías correspondientes al FCC.

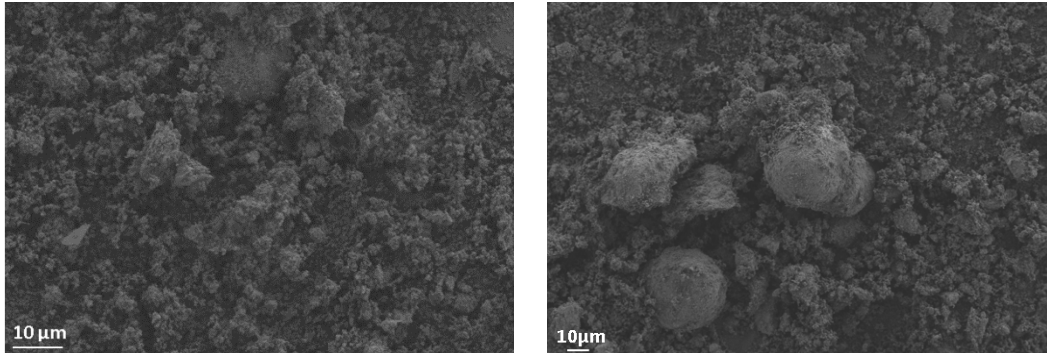


Figura V.1.10 - Micrografías de las partículas de catalizador usado de craqueo catalítico (FCC).

Se observa que la morfología del catalizador es variada, siendo algunas partículas de forma esferoidal y otras de forma irregular, debido al proceso de molienda que hace que se rompan las partículas, pudiéndose constatar la existencia de fragmentos de diversos tamaños. Se percibe también, la naturaleza porosa de las partículas, como corresponde a la microestructura de un catalizador, lo que les confiere a las mismas una elevada superficie específica y como consiguiente tendrán una alta reactividad.

1.2.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura V.1.11, se pueden ver el espectro de infrarrojo correspondiente al catalizador usado de craqueo catalítico (FCC).

En él podemos distinguir una series de picos que se describen a continuación.

- La banda que aparece en torno a 1072 cm^{-1} es debida a vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Si.
- Entre 808 y 530 cm^{-1} se observan unos picos no muy intensos. Los primeros podrían ser característicos del SiO_2 y los segundos se podrían producir debido a las vibraciones de los grupos silanol (Si-OH) [21], al igual que ocurre en la ceniza de cáscara de arroz.
- El pico localizado a 588 cm^{-1} podría ser asignado al aluminio octaédrico, presente en la mullita identificada mediante la técnica de difracción de rayos X.
- A 455 cm^{-1} aproximadamente, se identifican unos picos que podrían ser atribuibles a los modos de flexión simétrica de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Si.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

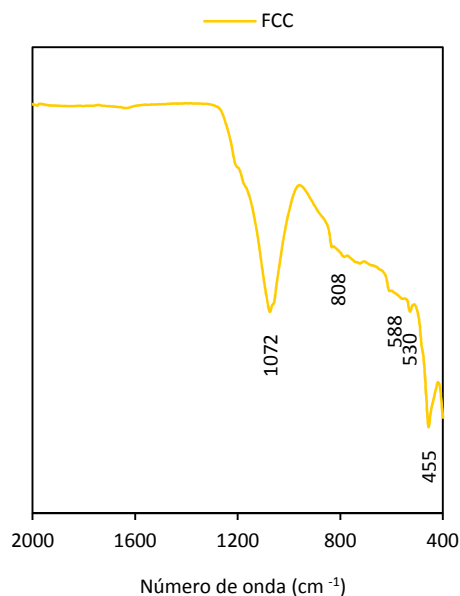


Figura V.1.11 - Espectro FTIR del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC)

1.3 Caracterización de otros materiales usados como precursores para la fabricación de geopolímeros

1.3.1 Ladrillo

A continuación, se describen en detalle las características físico-químicas del polvo de ladrillo utilizado como precursor en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente.

En la Tabla V.1.5 se muestra la composición química de este material.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Otros	PF*
49,90	16,60	6,50	9,70	5,50	0,50	0,80	0,10	0,20	3,30	4,40	0,20	2,40

Tabla V.1.5 – Composición química del ladrillo molido utilizado (% en peso), * pérdida al fuego

Se puede observar la presencia de altos niveles de SiO₂ y Al₂O₃, que son esenciales para la activación alcalina, junto con cantidades moderadas de CaO [28]. Así mismo, presenta un

porcentaje de Fe_2O_3 considerable, debido a que este material procede de la cocción de arcillas rojas. Este porcentaje sería menor, si se tratase de arcillas blancas [29].

Para conseguir un grado de finura adecuado, el ladrillo ha sido sometido a distintos procesos mecánicos. En primer lugar, se rompen los ladrillos en trozos grandes de forma manual, con la ayuda de un martillo. A continuación, se hacen pasar dichos trozos por una machacadora de mandíbulas, hasta conseguir un tamaño máximo de partícula de 2mm. Una vez obtenido el material triturado, se realiza una molienda en un molino rotatorio de jarras, en cuyo interior se introducen junto con el material, un número determinado de bolas de alúmina. Las condiciones de la molienda son las siguientes:

- 1500 g de material triturado
- 58 bolas grandes
- 81 bolas pequeñas
- Tiempo de molienda: 6 horas (10 primeros minutos a 190 revoluciones por minutos y 5 horas y 50 minutos restantes a 140 revoluciones por minuto).

Tras el proceso de triturado y molienda, el análisis por difracción láser revela la granulometría representada en la Figura V.1.12.

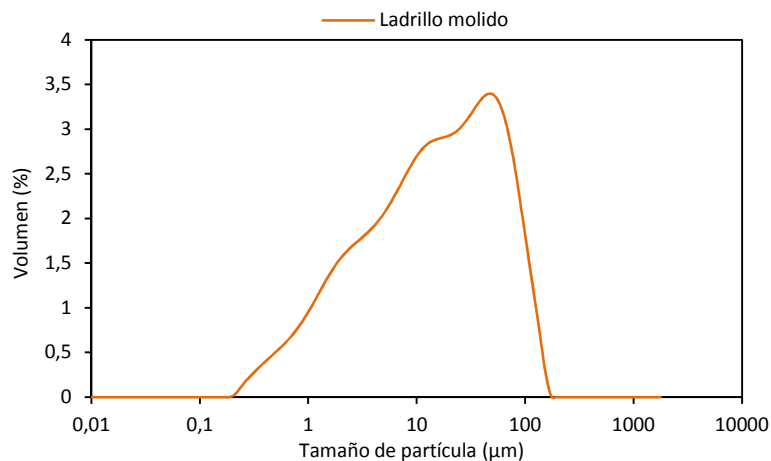


Figura V.1.12 – Curva de distribución granulométrica correspondiente al polvo de ladrillo

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

Como datos relevantes, el diámetro medio de partícula del material es de 29 μm y el $d_{(0,9)}$ es del 77,227%, dato que nos indica que el 90% de las partículas del material están por debajo de este valor medio

El polvo de ladrillo es un material parcialmente amorfo que presenta como fase cristalina mayoritaria el cuarzo (SiO_2), como se puede ver en la Figura V.1.13.

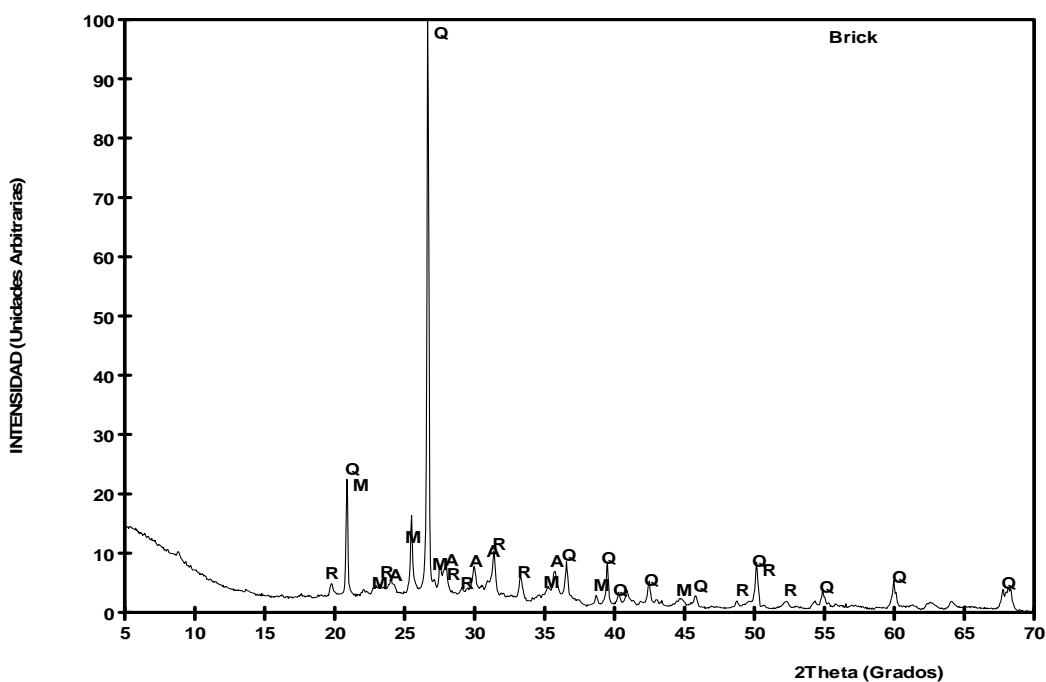


Figura V.1.13 – Diffractograma correspondiente al ladrillo. (Q: cuarzo (SiO_2), A: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), M: microclina (KAlSi_3O_8), R: silicato cálcico ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$))

Como componentes minoritarios se observan trazas de feldespatos tipo Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y Microclina (KAlSi_3O_8) y un silicato cálcico ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$).

La Figura V.1.14 recoge las microfografías correspondientes al ladrillo molido, en las cuales se observan principalmente partículas de formas irregulares, textura rugosa y estructura porosa.

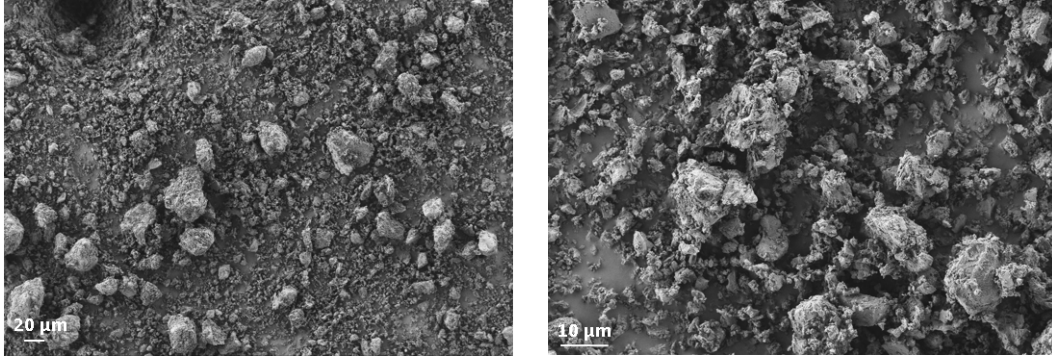


Figura V.1.14 – Micrografías del ladrillo molido

Se ha realizado un análisis termogravimétrico desde 35°C a 1000°C al ladrillo molido y se han obtenido las curvas TG y DTG que se presentan en la Figura V.1.15.

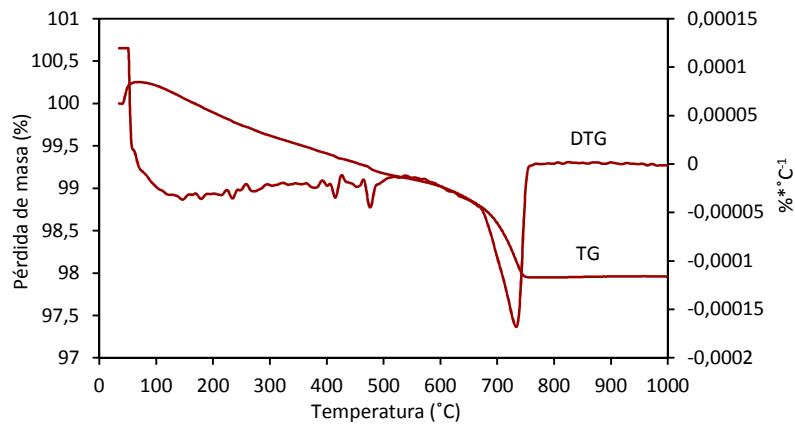


Figura V.1.15 – Curvas TG y DTG para el ladrillo molido

En la curva TG se puede observar una pérdida de masa continua para todo el intervalo de temperatura con un valor total del 2,28%. Entre 650°C y 800°C podemos ver en la curva DTG un pico característico debido a la pérdida de CO₂ asociada en la curva TG debida a la presencia de carbonatos, que representa una pérdida de masa de 1,18%.

1.3.2 Escoria

La escoria de alto horno se ha utilizado como precursor en la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente. A continuación, se describen sus propiedades físico-químicas. La Tabla V.1.6 muestra la composición química de la escoria utilizada.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Otros	PF*
29,89	10,55	1,29	40,15	7,43	0,87	0,50	0,39	0,26	1,93	0,57	0,62	5,53

Tabla V.1.6 – Composición química de la escoria de alto horno (% en peso), * pérdida al fuego

Para su correcta utilización en la fabricación de conglomerantes activados alcalinamente, ha sido necesaria una molienda previa de la escoria en un molino de bolas. Las condiciones de la molienda han sido las siguientes:

- 450 gramos de escoria
- 98 bolas de alúmina
- Tiempo de molienda: 30 minutos

Como resultado de dicha molienda, se obtiene la distribución granulométrica de la escoria, que se puede observar en la Figura V.1.16, obteniendo como diámetro medio de partícula 25,6 μm .

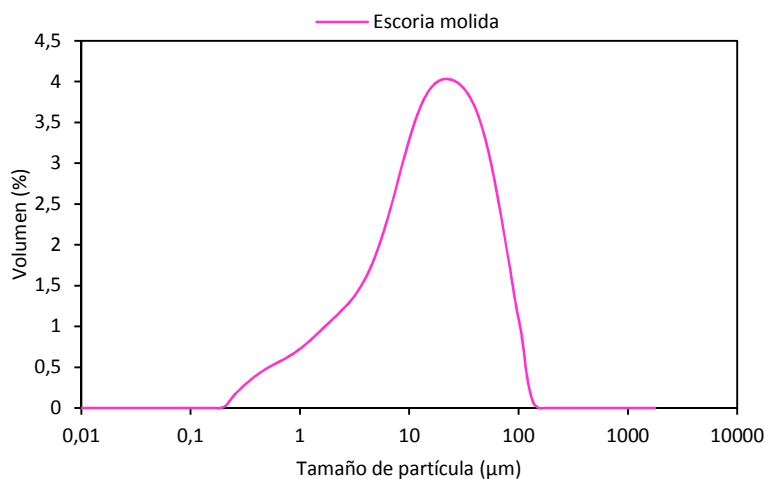


Figura V.1.16 – Distribución granulométrica de la escoria de alto horno

Como se puede observar en la Figura V.1.17, la escoria es totalmente amorfa, detectándose solamente trazas de calcita (CaCO_3) y merwinita $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$.

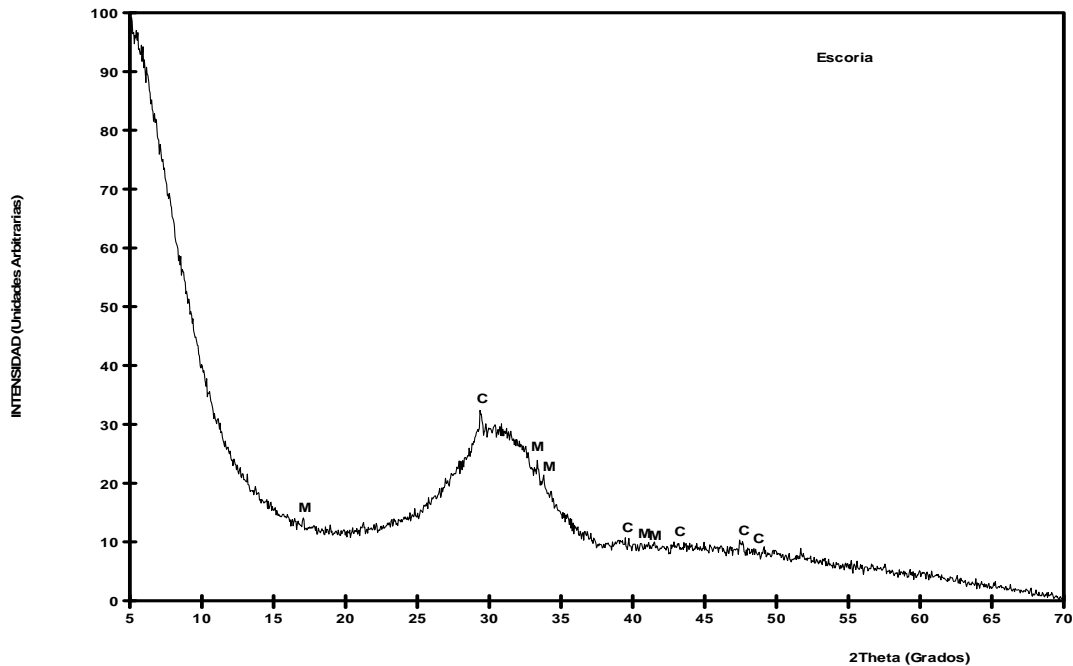


Figura V.1.17 – Difractograma correspondiente a la escoria de alto horno (C:calcita (CaCO_3), M:merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$))

En la Figura V.1.18 se pueden observar las micrografías correspondientes a la escoria de alto horno. En ellas se puede ver una morfología irregular con presencia de partículas puntiagudas y diferentes texturas.

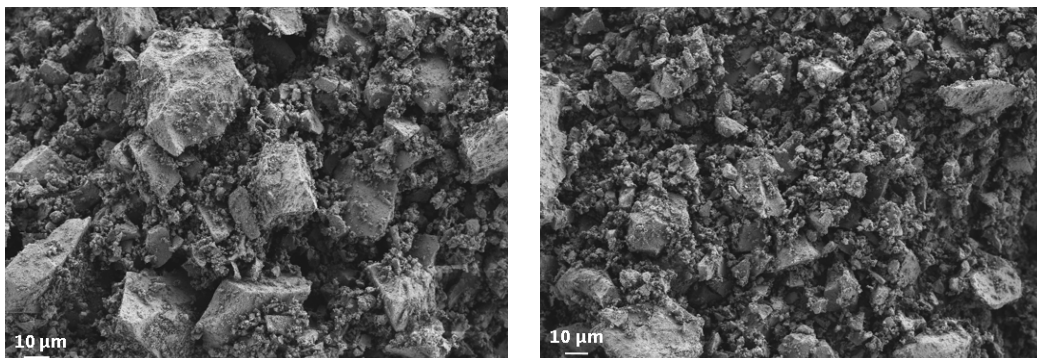


Figura V.1.18 – Micrografías de la escoria de alto horno molida

En la Figura V.1.19, se muestran las curvas TG y DTG obtenidas mediante la realización de un análisis termogravimétrico desde 35°C hasta 1000°C en crisol de alúmina a la escoria.

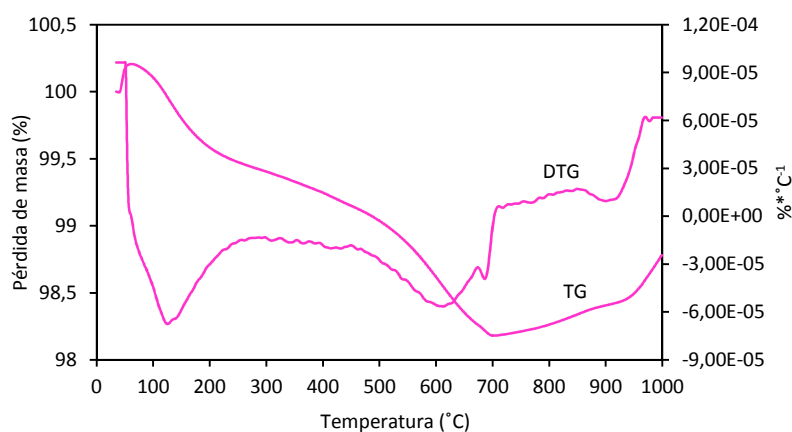


Figura V.1.19 – Curvas TG y DTG para la escoria

La pérdida de masa total (%) obtenida ha sido de 1,41%. Esta pérdida es muy baja, lo que indica que es un material estable térmicamente. El pico situado entre 35 y 200°C podría indicar la pérdida de masa generada por grupos silanoles o agua de constitución de las posibles arcillas presentes. Entre 600-750°C se observa otra pérdida de masa, marcado por un pico en la curva DTG, atribuible a la pérdida del agua de constitución debido a la presencia de arcillas.

1.3.3 Cemento hidratado carbonatado (CHC)

El cemento hidratado carbonatado se obtiene siguiendo los pasos descritos en el Capítulo IV_Metodología experimental. El material seco se muele en un molino de bolas planetario, utilizando una jarra con un volumen de un litro en la que se introducen 80 bolas de alúmina con un diámetro de 2 cm y 200 gramos de material durante 10 minutos. El diámetro medio obtenido fue de 9,37 μm . La distribución granulométrica del material utilizado se presenta en la Figura V.1.20.

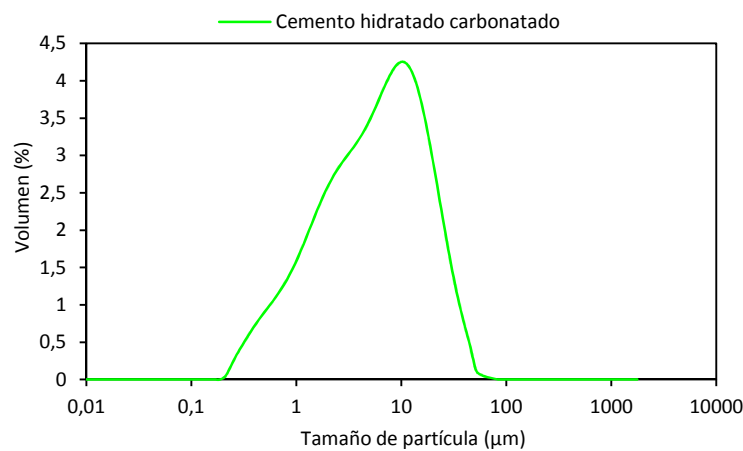


Figura V.1.20 – Curva granulométrica correspondiente al cemento hidratado carbonatado utilizado

La composición química del cemento hidratado carbonatado obtenido se muestra en la tabla V.1.7.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Cl	PF*
12,14	2,79	2,46	43,02	1,46	0,17	0,24	0,18	0,88	0,35	0,03	36,26

Tabla V.1.7 – Composición química de cemento hidratado carbonatado utilizado (% en peso), * pérdida al fuego

Cabe destacar que este material presenta un elevado contenido en CaO (43,02%), lo que quiere decir que se podría clasificar como adición hidráulica. Además se aprecia un porcentaje considerable de SiO₂ (12,14%) y en menor cantidad Al₂O₃ (2,79%).

El valor obtenido de pérdida al fuego es muy elevado (36,26%), lo cual es lógico, debido a la gran cantidad de carbonatos presentes en la muestra.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

La composición mineralógica del cemento hidratado carbonatado utilizado, se presenta en la Figura V.1.21. El compuesto cristalino mayoritario es la calcita (CaCO_3). Se identifican también trazas de fukalita ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) y cuarzo (SiO_2). No se observan picos debidos a compuestos hidratados del cemento como silicatos y aluminatos cálcicos hidratados, por lo que cabe suponer que durante la carbonatación intensa a la que se ha sometido al cemento hidratado, estos compuestos han sido destruidos y la sílice y alúmina están presentes en forma amorfa. La gran cantidad de calcita presente y su gran cristalinidad, que hace que los picos característicos de este compuesto sean muy intensos, pueden ser la razón por lo que no se puede observar la presencia de material amorfo en el DRX, mediante la clásica desviación de la línea base.

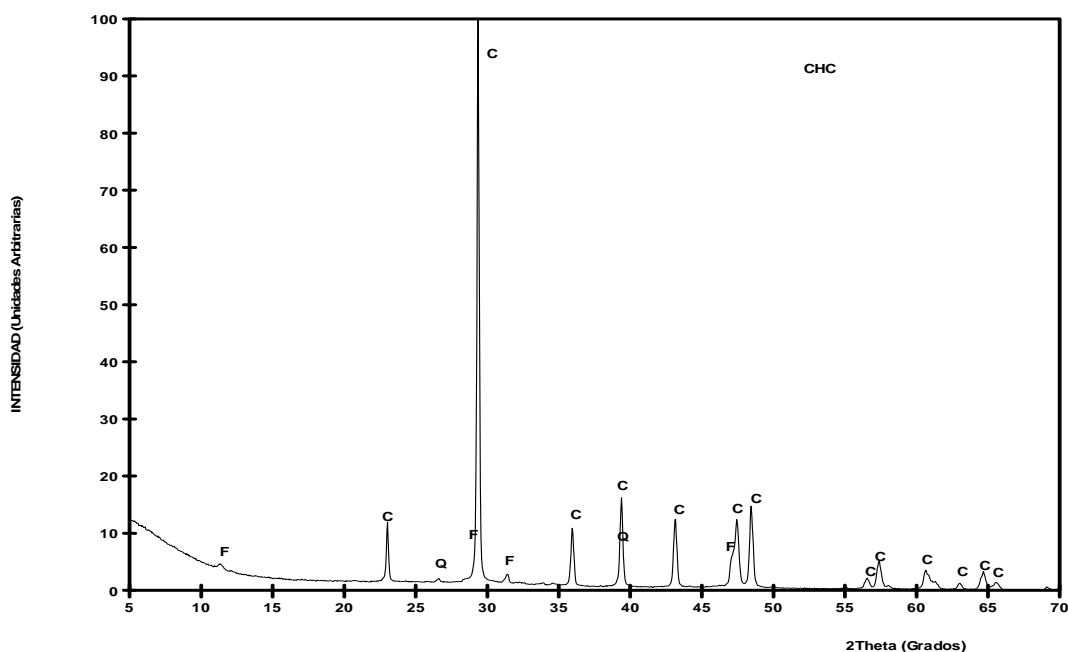


Figura V.1.21 – Difractograma correspondiente al cemento hidratado carbonatado. (Q: cuarzo (SiO_2), C: calcita (CaCO_3), F: fukalita ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$))

La morfología de las partículas del cemento hidratado carbonatado se presenta mediante micrografías de SEM en la Figura V.1.22, donde se puede ver una textura rugosa, estructura porosa y partículas sin forma definida.

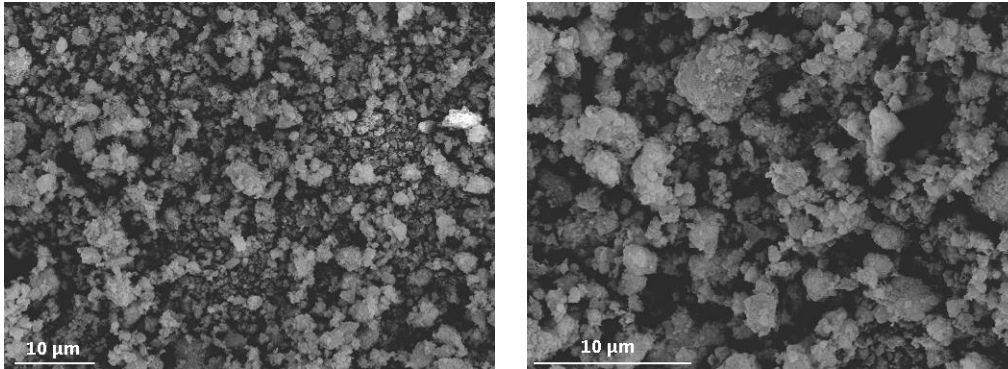


Figura V.1.22 – Micrografías correspondientes al cemento hidratado carbonatado utilizado

Finalmente, mediante análisis térmico desde 35°C hasta 1000°C se han podido identificar las pérdidas de masa (%) presentes en el material para comprobar la presencia de carbonatos en el mismo. La Figura V.1.23, muestran los resultados obtenidos.

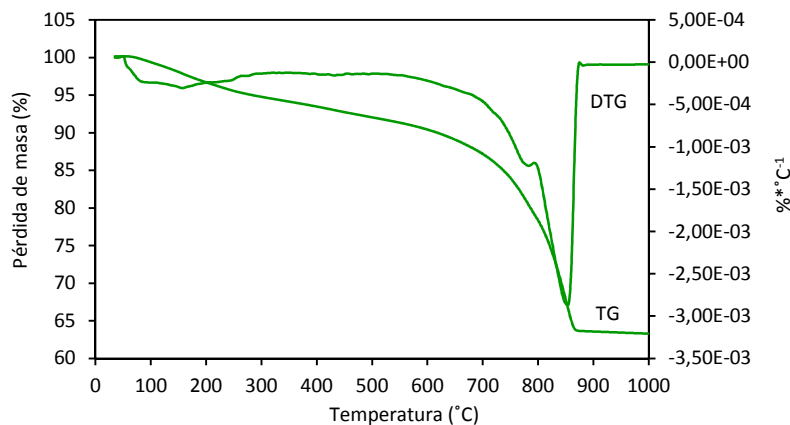


Figura V.1.23 – Curvas TG y DTG del cemento hidratado carbonatado obtenido

Se observa en la curva TG una pequeña pérdida de masa continua en el intervalo de 100-300°C y otra mucho más intensa entre 700-900°C, definidas ambas por picos en la curva DTG. El valor de la pérdida de masa total (%) del material entre 35-1000°C es del 36,86%. En el intervalo de temperatura desde 35 hasta 300°C presenta una pérdida de masa del orden del 6%, que podría ser atribuida a la humedad de la muestra, a los grupos OH

residuales de la sílice y alúmina vítreas presentes y a posibles compuestos hidratados que no se carbonatan, así como la posible pérdida de yeso.

Como se puede observar en la gráfica, no se observa ningún pico que indique la presencia de portlandita por lo que se podría afirmar que el proceso de carbonatación se ha llevado a cabo al 100%.

La pérdida de masa comprendida entre 700 y 900°C, es característica de la presencia de carbonatos y tiene un valor de 27,92%, que corresponde a un porcentaje del 63,45% de carbonato cálcico. Esta cantidad tan alta de carbonato cálcico revela la transformación por carbonatación de toda la portlandita y de una parte importante de los geles C-S-H y C-A-H presentes en el cemento Portland hidratado cuya carbonatación produce los geles amorfos de sílice y alúmina [30], [31].

1.4 Conclusiones

La caracterización físico-química de estos materiales, permite concluir que:

- La cantidad total de sílice que contiene la ceniza de cáscara de arroz es de 81,2%, del cual un 31,5% corresponde a la sílice amorfa y un 49,7% a la sílice cristalina.
- La ceniza de cáscara de arroz presenta una morfología irregular, apreciándose que después del proceso de combustión se mantiene la estructura original de la cáscara debida al “esqueleto” de sílice existente en la misma. Respecto a su mineralogía existe una estructura amorfa, aunque debido a las altas temperaturas de combustión se aprecian picos principalmente de cristobalita.
- El FCC que es el material que va a ser utilizado mayoritariamente presenta una composición química donde sus productos mayoritarios son sílice y alúmina; mineralógicamente presenta un carácter parcialmente amorfo con picos cristalinos, donde el compuesto mayoritario es una zeolita, la faujasita y al usarse molido, presenta partículas irregulares, con alguna partícula esférica y gran porosidad. Es estable térmicamente entre 35 y 1000°C y en FTIR presenta vibraciones correspondientes a enlaces Si-O-Si y Si-O-Al.
- Los otros materiales usados como precursores en esta tesis doctoral, el ladrillo (LAD), escoria (ESC) y cemento hidratado carbonatado (CHC) presentan una

estructura mixta amorfa y cristalina, aunque la escoria es la que presenta un mayor grado de amorficidad.

- La escoria no sufre procesos de descomposición con el calentamiento hasta 1000°C, el ladrillo parece contener pequeñas cantidades de arcillas que descomponen, mientras que el CHC presenta una descomposición importante en el intervalo 700-900°C, debido a la gran presencia de carbonatos (más del 60% expresado como carbonato cálcico), indicativo de que durante el proceso de carbonatación sufrido, tanto la portlandita como una gran parte de los compuestos hidratados se han descompuesto, generando carbonato cálcico y sílice y alúmina vítreas, susceptibles de reaccionar en activación alcalina.

1.5 Referencias bibliográficas

- [1] R.-S. Bie, X.-F. Song, Q.-Q. Liu, X.-Y. Ji, and P. Chen, "Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement," *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 162–168, Enero 2015.
- [2] B. H. Abu Bakar, M. J. Megat Azmi, and P. J. Ramadhansyah, "Effect of rice husk ash fineness on the chemical and physical properties of concrete," *Magazine of Concrete Research*, vol. 63, no. 5, pp. 313–320, 2011.
- [3] S. Rukzon, P. Chindaprasirt, and R. Mahachai, "Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 16, no. 2, pp. 242–247, Abril 2009.
- [4] R. M. Ferraro and A. Nanni, "Effect of off-white rice husk ash on strength, porosity, conductivity and corrosion resistance of white concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 31, no. 0, pp. 220–225, Jun. 2012.
- [5] H. Chao-Lung, B. L. Anh-Tuan, and C. Chun-Tsun, "Effect of rice husk ash on the strength and durability characteristics of concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 9, pp. 3768–3772, Sep. 2011.
- [6] V. P. Della, I. Kühn, and D. Hotza, "Rice husk ash as an alternate source for active silica production," *Materials Letters*, vol. 57, no. 4, pp. 818–821, Diciembre 2002.
- [7] S. K. Antiohos, V. G. Papadakis, and S. Tsimas, "Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness," *Cement and Concrete Research*, vol. 61–62, pp. 20–27, Jul. 2014.

- [8] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, E. Peris-Mora, and L. M. Ordóñez, "Studies on crystalline rice husk ashes and the activation of their pozzolanic properties." WASCON, Leeds (United Kingdom), 2000.
- [9] J. M. Mejía, R. Mejía de Gutiérrez, and F. Puertas, "Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente," *Materiales de Construcción*, vol. 63, no. 311, pp. 361–375, 2013.
- [10] J. Bejarano, C. Garzón, R. Mejía de Gutiérrez, S. Delvasto, and M. Gordillo, "Obtención de soluciones de silicato de sodio a partir de cenizas de cascarilla de arroz." II Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción, Valencia, 2010.
- [11] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, A. Mellado, and L. M. Ordoñez, "Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 2, pp. 227–231, Feb. 2001.
- [12] "UNE 80225. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes." AENOR, 2012.
- [13] "UNE-EN 196-2, Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos." AENOR, 2014.
- [14] N. Bouzón, J. Payá, M. V. Borrachero, L. Soriano, M. M. Tashima, and J. Monzó, "Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders," *Materials Letters*, vol. 115, pp. 72–74, Enero 2014.
- [15] Edson Luiz Foletto, Ederson Gratieri, Leonardo Hadlich de Oliveira, and Sérgio Luiz Jahn, "Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate," *Materials Research*, vol. 9, no. 3, pp. 335–338, 2006.
- [16] Gladys Charca, Rivalino Guzmán, and Flora Barba, "Estudio para la obtención de sílice amorfa a partir de la cáscara de arroz." 9th Inter-American Congress of Electron Microscopy, CIASEM, Cusco-Perú, 2007.
- [17] Brenda Treviño Cardona and Idalia Gómez de la Fuente, "Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales," *Ciencia UANL*, vol. 5, no. 2, pp. 190–196, Jun. 2002.
- [18] Brenda Treviño Cardona and Idalia Gómez de la Fuente, "Obtención y caracterización de carburo y nitruro de silicio a partir de cascarilla de arroz," *Ingenierías*, vol. 6, no. 19, pp. 21–27, Jun. 2003.



- [19] W. Chalee, T. Sasakul, P. Suwanmaneechot, and C. Jaturapitakkul, "Utilization of rice husk–bark ash to improve the corrosion resistance of concrete under 5-year exposure in a marine environment," *Cement and Concrete Composites*, vol. 37, pp. 47–53, 2013.
- [20] L. M. Ordóñez, "Reutilización de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción: valorización y optimización de sus propiedades puzolánicas," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2007.
- [21] X. Ma, B. Zhou, W. Gao, Y. Qu, L. Wang, Z. Wang, and Y. Zhu, "A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash," *Powder Technology*, vol. 217, pp. 497–501, Feb. 2012.
- [22] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, Jul. 2011.
- [23] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)," *Materials Letters*, vol. 80, no. 0, pp. 50–52, Agosto 2012.
- [24] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process," *Fuel*, vol. 109, pp. 493–502, Jul. 2013.
- [25] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{FCC}$ ratio on mechanical strength and microstructure," *Fuel*, vol. 108, pp. 833–839, Jun. 2013.
- [26] S. Velázquez, "Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudio de sus Propiedades Puzolánicas," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2002.
- [27] L. Soriano, "Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC).," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2007.
- [28] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, "Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste," *Construction and Building Materials*, vol. 43, pp. 98–106, Jun. 2013.
- [29] F. Puertas, A. Barba, M. F. Gazulla, M. P. Gómez, M. Palacios, and S. Martínez-Ramírez, "Residuos cerámicos para su posible uso como materia prima en la fabricación de

clínker de cemento Portland: caracterización y activación alcalina.," *Materiales de Construcción*, vol. 56, no. 281, pp. 73–84, Mar. 2006.

[30] Yasna Pamela Segura Sierpe, "Estudios preliminares de cemento hidratado para su reutilización en geopolímeros," Trabajo de investigación, Universitat Politècnica de Valencia, 2013.

[31] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, and M. M. Tashima, "A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement," *Materials Letters*, vol. 74, no. 0, pp. 223–225, May 2012.

2_PREPARACIÓN DEL ACTIVADOR ALCALINO

Además del precursor requerido para la formación del geopolímero, el activador alcalino juega un papel muy importante en el proceso de geopolimerización, pudiendo obtenerse conglomerantes de excelentes propiedades mecánicas y durabilidad en función de la naturaleza y de la concentración del activador. La principal función del activador alcalino es proporcionar un ambiente de elevada alcalinidad que facilite el proceso de disolución de la fuente de aluminosilicato para la posterior formación de estructuras geopoliméricas de tipo gel (N,K)-A-S-H.

Los activadores son compuestos alcalinos o alcalinotérreos como hidróxidos (ROH, R(OH)₂), sales de ácido débil (R₂CO₃, R₂S, RF), sales de ácido fuerte (Na₂SO₄, CaSO₄·2H₂O) y sales silíceas del tipo R₂O·(n)SiO₂, donde R es un ión alcalino del tipo Na, K o Li. Entre ellos, principalmente el NaOH, el Na₂CO₃ y el silicato sódico (waterglass) son los activadores alcalinos más efectivos [1]. Algunos autores [2–7], ponen de manifiesto con sus investigaciones que la mezcla de activadores puede tener un carácter positivo sobre el desarrollo de resistencias. Así, los activadores alcalinos más habitualmente utilizados suelen ser una mezcla de hidróxido de sodio o potasio con una solución de silicato de sodio o potasio.

En la investigación que se plantea se utilizará el sodio como catión alcalino en forma de hidróxido de sodio (NaOH), que se hará reaccionar con una fuente de sílice como es la ceniza de cáscara de arroz (CCA), para generar el silicato sódico necesario para producir la reacción de geopolimerización. Así el trabajo de investigación que se propone marca diferencias con respecto a las líneas de investigación en el campo de los geopolímeros, en

las que se utilizan mezclas de NaOH y silicato sódico (waterglass) comerciales como activadores en la reacción de geopolimerización [8–11].

Existen estudios previos del grupo, en cuanto al uso del FCC como precursor en la producción de conglomerantes de activación alcalina, usando como activador mezclas de hidróxido sódico/silicato sódico comercial. En ellos se ha estudiado la influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en la resistencia mecánica de morteros y en la microestructura de pastas [5], [6], [12].

Por otra parte, aunque sí existen varios trabajos para la fabricación de silicato sódico con ceniza de cascara de arroz [13], [14] no existen prácticamente referencias respecto al uso de fuentes alternativas para la elaboración del silicato de sodio comercial, para utilizarlo en la fabricación de geopolímeros, a excepción de algunos trabajos de reciente publicación:

- En el primero de ellos, publicado en 2010 [15], se ha llevado a cabo un diseño de experimentos para lograr las condiciones óptimas para la elaboración de soluciones de silicato de sodio, a partir de dos muestras de ceniza de cascara de arroz obtenidas por medios diferentes, siendo una más cristalina y otra con mayor grado de amorficidad. Mediante un proceso hidrotérmico, se hicieron reaccionar las fuentes de sílice (CCA) con NaOH, fijando las relaciones molares NaOH/SiO₂ (entre 2 y 4) y H₂O/SiO₂ (entre 10 y 20), temperatura (25-100°C) y tiempo de reacción (30-120 minutos). Los resultados arrojaron que para cada fuente de sílice la mejor combinación de variables para obtener mayor conversión de sílice, fue obtenida usando temperaturas cercanas a 100°C, relación molar H₂O/SiO₂ cercana a 10, relación molar NaOH/SiO₂ cercana a 2 y tiempos de reacción mayores a una hora. Así mismo, la ceniza con mayor grado de amorficidad ha producido una solución de silicato de sodio con un mayor contenido en sílice, valor que se ha situado por encima del 90%.
- En 2013, el grupo de investigación GIQUIMA al que pertenece la presente Tesis Doctoral, estudia la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente utilizando el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como precursor y la ceniza de cáscara de arroz (CCA, tanto en su estado original como molido) como fuente de sílice para la elaboración del activador alcalino, junto con el NaOH. Para



la síntesis del silicato de sodio se ha sometido a reflujo durante diferentes tiempos a la mezcla de CCA, NaOH y H₂O y se ha estudiado el porcentaje de sílice que se disuelve. Además, todos los morteros cuyo activador alcalino contenía CCA mostraron resistencias a compresión en el rango de 31-41 MPa a un día de curado térmico a 65°C, valores similares a los obtenidos en el mortero CONTROL elaborado con una mezcla equivalente de NaOH y silicato de sodio comercial. Estos resultados son parte de la tesis doctoral, que se describirán más exhaustivamente en posteriores apartados.

En 2014 se han publicado dos trabajos: En uno de ellos [16] se ha estudiado estadísticamente el proceso de solubilidad de cuatro tipos de residuos de vidrio (con diferentes tamaños de partícula: <45µm y >125µm) en dos soluciones de elevada alcalinidad diferentes (NaOH y NaOH/Na₂CO₃) y en agua como medio de referencia. Se han tenido en cuenta tres tipos de procesos diferentes: a temperatura ambiente, a 80°C y un proceso mecánico, así como diferentes tiempos de ensayo y agitación. Las condiciones óptimas de solubilidad y obtención de silicato de sodio se han producido para un tamaño de partícula <45µm, una solución de NaOH/Na₂CO₃, a 80°C y agitación continua durante 6 horas, y se ha conseguido disolver un 60% de sílice.

En otra investigación publicada en ese mismo año [17] se da un paso más y se aplica la utilización de residuos en la formación de soluciones de silicato de sodio (activador alcalino) para la posterior elaboración de materiales activados alcalinamente o geopolímeros. Lo que se pretende es activar alcalinamente una escoria con tres tipos de activadores alcalinos diferentes (silicato de sodio comercial, una mezcla de NaOH y Na₂CO₃ y una solución resultante de la disolución de un residuo de vidrio en NaOH/Na₂CO₃) y comparar sus características, tanto microestructurales como de resistencias mecánicas. Se ha observado que las pastas elaboradas con el activador alcalino fabricado con el residuo vítreo han tenido resistencias mecánicas similares a pastas de escoria activadas alcalinamente con activadores convencionales.

Por último, en 2015 han surgido recientemente dos nuevas publicaciones: En la primera de ellas [18] se estudia la viabilidad de la elaboración de conglomerantes

activados alcalinamente utilizando la ceniza volante como precursor y el residuo de vidrio como parte del activador alcalino. Se utilizan tres activadores alcalinos diferentes: NaOH 8M, NaOH 10M+ 15% de silicato sódico comercial y NaOH 10M mezclado con diferentes proporciones de residuo de vidrio (10, 15 y 25 g cada 100 ml de disolución). Las cantidades correspondientes de residuo fueron mezcladas con el NaOH 10M a 80°C durante 6 horas y agitación constante. Posteriormente se filtran y la parte líquida se utiliza como activador. Se observan cambios en la microestructura y en la composición del gel geopolimérico formado dependiendo del tipo de activador utilizado.

El último de los trabajos publicados [19] estudia las propiedades mecánicas y los cambios estructurales debidos a la exposición frente a temperaturas elevadas de cementos de escoria activada alcalinamente, producidos con silicatos sódicos derivados del humo de sílice y de la ceniza de cáscara de arroz. Se identificaron productos de reacción similares, independientemente del tipo de silicato utilizado pero pérdidas de resistencias diferentes tras la exposición a elevadas temperaturas. Los cementos producidos con activadores alternativos desarrollaron resistencias a compresión más altas que los producidos con silicato comercial. Tras una exposición a 800°C, solo las muestras elaboradas con ceniza de cáscara de arroz presentaban resistencias medibles.

En el caso concreto de este trabajo, para la elaboración de soluciones de silicato de sodio se han utilizado diferentes tratamientos termoquímicos con hidróxido de sodio. La producción de silicato de sodio a partir de ceniza de cáscara de arroz, permite el uso de un residuo con muy poco nivel de valorización, además de la posibilidad de sustituir el uso del silicato de sodio comercial. Este último, es un material que se produce por un medio de fusión convencional, generando gran cantidad de costes económicos y medioambientales debidos al mantenimiento de hornos y gastos energéticos necesarios para mantener las altas temperaturas del proceso [20]. La fusión de la arena y el carbonato de sodio produce grandes cantidades de CO₂ y otros gases perjudiciales para el medio ambiente [15]. En este sentido investigadores del grupo GIQUIMA [21] han demostrado que la huella de carbono disminuye en más de un 50% cuando se usa ceniza de cáscara de arroz en lugar de silicato sódico comercial como activador.

2.1 Tratamientos de la ceniza de cáscara de arroz

En este apartado vamos a describir los distintos tratamientos que se le hicieron a la mezcla ceniza de cascara de arroz/hidróxido sódico para la obtención del activador, en la preparación de mezclas de activación alcalina con FCC. Las cantidades y relaciones utilizadas se tomaron en base a los trabajos previos del grupo [5] relacionados con la activación alcalina de FCC. Por ello, las relaciones molares utilizadas para la elaboración del silicato de sodio han sido $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,17$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 14,81$ (7,5m). La relación agua/conglomerante se cambió respecto a la usada en trabajos previos y se fijó en 0,6 para proporcionar una trabajabilidad adecuada, dado que la ceniza de cáscara de arroz genera una absorción de agua considerable.

Para el cálculo de la cantidad de ceniza de cáscara de arroz se tiene en cuenta el porcentaje aproximado de sílice total presente en la ceniza. En la tabla V.2.1 se indica la dosificación de la disolución utilizada.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (molal)	$[\text{Na}^+]$ (molal)	Agua/FCC	Agua/ $[\text{Na}^+]$	% SiO_2 (CCA)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
1,17	7,5	0,6	14,81	90	2,19

Tabla V.2.1 – Dosificación empleada para la elaboración del activador alcalino

Para la obtención de las disoluciones de silicato de sodio se han utilizado las dos cenizas de cáscara de arroz como precursoras de sílice, mencionadas anteriormente: la ceniza de cáscara de arroz original, sin moler; y la ceniza de cáscara de arroz molida. Y cabe resaltar de nuevo que tanto el proceso de combustión de la cascarilla de arroz como el de molienda de la ceniza han sido procesos industriales.

La utilización de las dos cenizas con la misma composición pero distinta granulometría ha sido llevada a cabo para ver la influencia del grado de finura de la ceniza en el proceso de formación del silicato de sodio y a su vez en la formación de conglomerantes activados alcalinamente obtenidos a partir de mezclas de NaOH y del silicato sódico obtenido. En el caso de las mezclas de cemento con ceniza de cáscara de arroz, algunos autores ponen de manifiesto que una mayor finura, se traduce en una menor demanda de agua, obteniéndose a su vez mejores resistencias mecánicas [22]. Sin embargo, ciertos investigadores afirman que no siempre el mayor grado de finura conlleva a los mejores resultados de resistencia mecánica, sino que existe un grado de finura óptimo para la obtención de buenos resultados [23].

Para la elaboración del silicato de sodio y por lo tanto para el cálculo de la sílice que se disuelve en un medio alcalino, se han tenido en cuenta diferentes variables: la distribución granulométrica de las cenizas utilizadas, la naturaleza de la disolución alcalina que en este caso será una disolución de NaOH y los diferentes tiempos, temperaturas y tipos de procesos a los que se someten la ceniza junto con dicha disolución.

Previamente a la realización de cualquier proceso, se ha de preparar la disolución de NaOH (de grado analítico en forma de pellets) en H₂O, con las cantidades correspondientes a cada caso. Como se verá más adelante, se realizarán dos tipos de experiencias, una inicial para calcular la cantidad de sílice disuelta, que se realizará gravimétricamente y otra empleando mayores cantidades para la elaboración de morteros geopoliméricos. En este último caso y a modo de mortero control, se realizaba un mortero con la misma dosificación, pero usando disolución comercial de silicato sódico. La reacción de formación del silicato sódico a partir de la ceniza, es una reacción exotérmica que alcanza aproximadamente los 90°C.

Se describen a continuación los métodos que se han utilizado para obtener las mezclas de silicato e hidróxido sódico a partir de la CCA y la disolución de hidróxido sódico.

2.1.1 Reflujo

El reflujo es una técnica que consiste en introducir en un matraz de fondo redondo la cantidad de ceniza de cáscara de arroz (sea CCAO o CCAm) adecuada y la disolución de NaOH, conectando el mismo a un refrigerante que facilite la condensación del agua, para mantener prácticamente constante el volumen de la misma. Se utilizó en todos los casos una disolución 7,5m de NaOH debido a los estudios previos que se realizaron preparando morteros geopoliméricos utilizando mezclas de NaOH y silicato sódico comercial [5]. Como la preparación previa de la disolución de NaOH generaba calor, ésta se dejaba enfriar a ambiente de laboratorio, previo a la adición de la ceniza de cáscara de arroz y la realización del reflujo. La mezcla se agita ligeramente para que todos los componentes formen una disolución homogénea, introduciendo un imán o núcleo magnético para generar agitación continua durante todo el proceso. El matraz se coloca sobre una manta calefactora y ésta sobre un agitador magnético.

El refrigerante está conectado a una “trampa de gases”, que consiste en un recipiente de vidrio con una disolución de NaOH que hace que el CO₂ de la atmósfera quede capturado en dicho recipiente y no se carbonate la muestra.

Una vez realizado todo el montaje, se conecta el agitador magnético y la manta calefactora hasta que la mezcla alcance el punto de ebullición, que debido a la alta concentración de NaOH no se produce hasta aproximadamente los 110°C, a partir de este momento se empieza a contabilizar el tiempo de reflujo.

Es importante destacar, que para el cálculo de sílice disuelta se utiliza un matraz de 50 mL ya que las cantidades utilizadas son pequeñas (2,9g de CCA, 10ml de H₂O y 3g de NaOH). En la elaboración del activador alcalino para la posterior fabricación de morteros, se utiliza un matraz de 500mL ya que las cantidades utilizadas son mayores (78,75g de CCA, 270ml de H₂O y 81g de NaOH), aunque el proceso sea el mismo. Todas las cantidades indicadas corresponden a las relaciones mostradas en la tabla V.2.1.

En la Figura V.2.1 se aprecia el montaje del reflujo para los dos tipos de matraces utilizados.

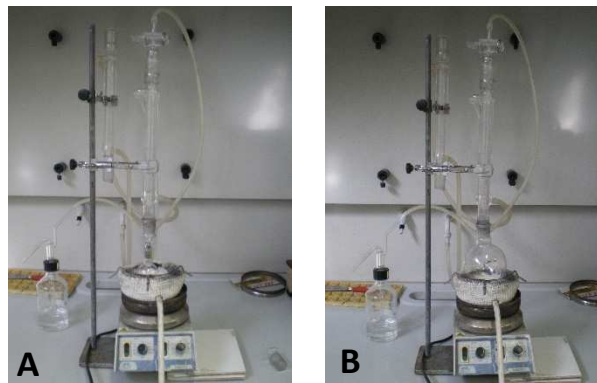


Figura V.2.1 – Sistema de reflujo (A) para el cálculo de la sílice disuelta y (B) para la elaboración de morteros

Los tiempos de reflujo utilizados para el cálculo de la sílice disuelta son: 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 480 minutos. Para la preparación de morteros los tiempos de reflujo utilizados son: 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 480 minutos.

2.1.2 Baño termostático

El baño termostático se ha utilizado para introducir la mezcla en este sistema, a fin de mantener la temperatura constante de la mezcla durante un tiempo fijado previamente. En un recipiente termostatzado de doble camisa, se introduce primero la ceniza de cáscara de arroz, seguida de la disolución de NaOH 7,5m a temperatura ambiente y se homogeniza la mezcla agitando primero manualmente y luego con un imán. El sistema se coloca sobre un agitador magnético y se termostatiza el recipiente con ayuda del baño.

Se ha sometido la mezcla a temperatura ambiente durante 1, 3, 6, 15, 24 y 64 horas; a 40°C durante 3, 6 y 24 horas; a 60°C durante 1, 3, 6, 15 y 24 horas; y a 80°C durante 1, 3 y 6 horas.

En este caso, solo se realizaron cálculos de sílice disuelta, no se realizaron morteros, debido a que los útiles de laboratorio utilizados eran de pequeña capacidad y no se disponía de elementos para albergar el volumen de mezcla necesario para la elaboración de un mortero.

En la Figura V.2.2, se muestra el sistema de baño termostático empleado.

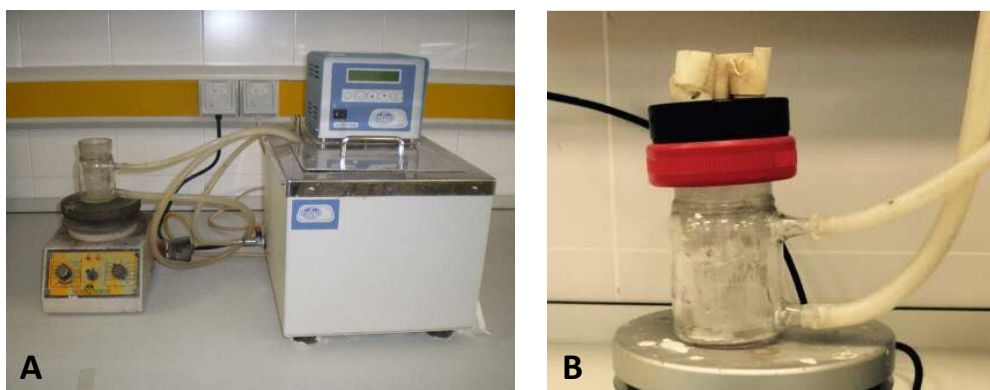


Figura V.2.2 – A) Sistema de tratamiento térmico mediante baño termostático. B) Recipiente termostatzado

2.1.3 Reacción a presión en estufa

Para el tratamiento térmico mediante estufa a 110°C de la mezcla de ceniza de cáscara de arroz y la disolución de NaOH, se han utilizado unos frascos cilíndricos de vidrio con tapa roscada dentro de los cuales se introduce dicha mezcla. Se adiciona también, en primer

lugar, la ceniza de cáscara de arroz seguida de la disolución de NaOH, pero en este caso no se espera a que ésta llegue a temperatura ambiente, sino que se adiciona justo después de la dilución del NaOH en el agua. Como se ha comentado anteriormente, la temperatura de esta disolución es de 90°C aproximadamente, por lo que se aprovecha dicha temperatura para alcanzar más rápidamente los 110°C a los que se va a desarrollar la experiencia. A continuación, dicho recipiente se introduce en la estufa a 110°C durante un tiempo determinado. Una vez finalizado el proceso se calcula la cantidad de sílice disuelta.

Los tiempos utilizados fueron los siguientes: 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 480 minutos. Para el caso de la elaboración de morteros se utilizan estos mismos tiempos.

Es importante destacar, que en este caso no se produce agitación durante el tiempo de exposición a alta temperatura.

2.1.4 Baño a 65°C

Para someter la mezcla a una temperatura de 65°C, ha sido necesaria la utilización de unos frascos cilíndricos de polietileno que se colocan en un baño de agua. El llenado de estos recipientes es el mismo que el descrito en el apartado anterior, con la excepción de que la temperatura de la disolución de NaOH ha de ser la misma que la del baño (65°C) antes de ser mezclada con la ceniza de cáscara de arroz.

En este caso, el proceso de agitación de la mezcla se realiza de forma manual cada día durante un minuto.

Los tiempos utilizados tanto para el cálculo de la sílice disuelta como para la elaboración de morteros han sido los siguientes: 1, 3, 6, 12, 24 y 64 horas. Y 7, 14, 21 y 28 días.

2.1.5 Tratamiento a temperatura ambiente

Otro tipo de proceso al que se somete la ceniza de cáscara de arroz en un ambiente altamente alcalino, consiste en mezclar la ceniza de cáscara de arroz y la disolución de NaOH una vez se encuentre a temperatura ambiente, en frascos cilíndricos de polietileno (citados anteriormente) y dejar que la reacción se produzca en ambiente de laboratorio con una agitación manual diaria de un minuto.

Los tiempos empleados para el cálculo de la sílice disuelta fueron: 24 y 64 horas, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 42, 56, 63, 98, 112, 140 y 224 días. En el caso de la elaboración de morteros, los tiempos de tratamiento a temperatura ambiente de la solución activadora fueron: 24 y 64 horas, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 63, 98, 112, 140, 224 y 365 días.

2.1.6 Microondas

Se ha utilizado un reactor de teflón como el que se muestra en la Figura V.2.3, para introducir los diferentes componentes que forman el activador y someterlos al efecto de las microondas. El proceso de llenado es el mismo que el descrito en el apartado anterior.



Figura V.2.3 – Reactor de teflón utilizado

Los tiempos a los que se ha mantenido la mezcla en el microondas han sido: 1, 2, 3, 4, 6 y 9 minutos. Las experiencias a 1, 2, 3 y 4 minutos se hicieron de forma continuada, sin interrupción en el microondas. Las experiencias de 6 y 9 minutos, se han realizado de forma discontinua para evitar sobrepresiones, la distribución de tiempos fue la siguiente, para 6 minutos: 3 minutos, más un minuto de reposo, más 3 minutos, para 9 minutos: 3 minutos, más un minuto de reposo, más 3 minutos, más un minuto de reposo, más 3 minutos.

2.1.7 Reacción en recipiente termostatzado

Este proceso, sería el más adecuado energéticamente hablando, ya que lo que se intenta con este tratamiento es aprovechar el calor de hidratación del NaOH y el calor de reacción de la sílice presente en la CCA con el NaOH.

Para ello se utiliza un reactor termostatzado (termo doméstico) de 1 litro de capacidad cuyo proceso de llenado difiere de los casos anteriores, para evitar la pérdida de temperatura de la reacción. En este caso, en primer lugar, se adiciona el NaOH sólido y a continuación la CCA, dejando en último lugar la adición del H₂O. El llenado ha de ser realizado con sumo cuidado, ya que al adicionar el agua y tapar el termo se genera una gran presión dentro del mismo, por lo que es necesario abrir el termo un par de veces para despresurizar el sistema y que no se produzca su rotura de forma brusca.

En la Figura V.2.4 se muestra la variación de la temperatura de la disolución en el interior del recipiente termostatzado durante 24 horas. La temperatura que alcanza la disolución cuando se utiliza la CCAM o la CCAO es similar. Se observa que la temperatura inicialmente se eleva hasta los 85°C debido al calor liberado en la hidratación del NaOH, posteriormente se eleva hasta los 90°C, debido al calor liberado en la reacción del NaOH con la sílice presente en la CCA para formar silicato sódico. Aproximadamente a las 4 horas comienza a descender lentamente la temperatura hasta alcanzar los 45°C aproximadamente a las 24 horas de la mezcla de los reactivos. Así pues, realizar la reacción en un recipiente termostatzado, como se verá más adelante supondría un ahorro considerable de energía, ya que podría no ser necesario el uso de una fuente de calor externa.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

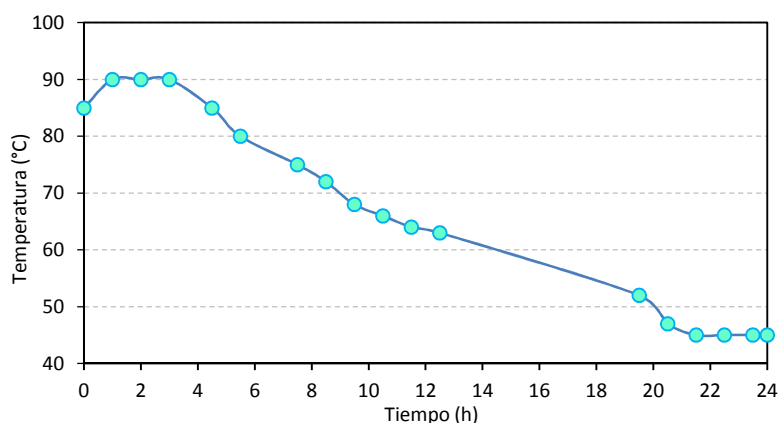


Figura V.2.4 – Variación de temperatura de la disolución en el interior del recipiente termostatzado durante 24 horas

Este proceso se lleva a cabo sólo con disoluciones activadoras que servirán para la elaboración de morteros, ya que para saber la cantidad de sílice que se disuelve en la reacción se necesitarían sistemas termostatzados de pequeño volumen, de los que no se disponía.

Para la elaboración de morteros, los tiempos en los que la disolución activadora se ha mantenido en el interior del recipiente termostatzado han sido: 6, 12, 24 y 64 horas.

2.2 Cálculo de la sílice disuelta

Para el cálculo de la sílice disuelta se han utilizado 3g de NaOH, 10mL de agua desionizada (disolución 7,5m de NaOH) y 2,9g de CCA (tanto original como molida), y se han sometido a los diferentes tratamientos descritos anteriormente. A efectos de estudiar la influencia del grado de cristalinidad sobre la solubilización de la sílice, además de la ceniza de cáscara de arroz, se ha utilizado un producto comercial denominado Sikron, compuesto en más de un 99% por cuarzo molido (sílice cristalina).

Los pasos seguidos para calcular el valor de la sílice disuelta son similares a los que siguen algunos autores [24] y se muestran en el diagrama de flujo de la Figura V.2.5 . Una vez concluido el tratamiento térmico, se filtra la solución mediante un sistema de vacío para eliminar impurezas y partículas de ceniza no reaccionadas o insolubles en agua. Este proceso de filtrado y posterior lavado con agua destilada, se lleva a cabo inmediatamente

después de que se haya cumplido el tiempo de reacción, y dependiendo de los diferentes tratamientos, la solución estará a alta temperatura, lo cual facilitará el filtrado.

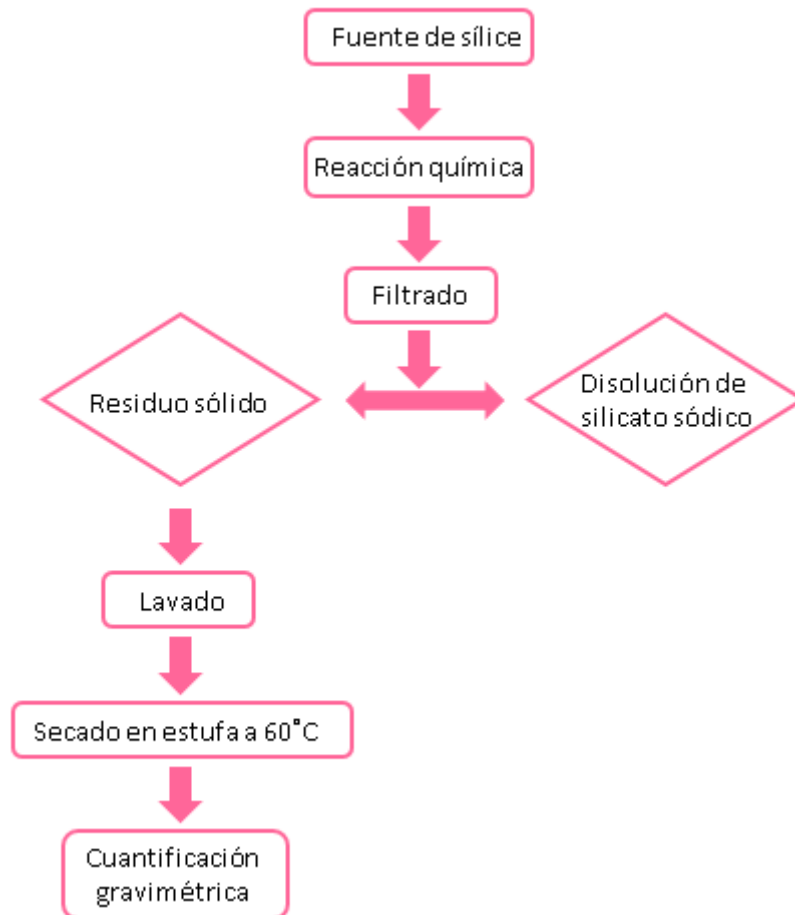


Figura V.2.5 – Diagrama de flujo para la producción de silicato de sodio.

Una vez se separa el residuo de la disolución de silicato de sodio formada, dicho residuo se somete a un secado en estufa a 60°C hasta peso constante. La diferencia de peso entre la cantidad de ceniza de cáscara de arroz inicial y el residuo seco, podemos considerar que se trata de la cantidad de sílice que se ha disuelto. Cabe apuntar que es probable que también se haya disuelto una pequeña cantidad de otras sustancias presentes en la ceniza [25].

Los valores de sílice disuelta obtenidos se encuentran detallados en el ANEXO I de la presente tesis doctoral.

2.2.1 Reflujo

La Figura V.2.6 muestra el porcentaje de sílice disuelta frente al tiempo de reflujo para la ceniza de cáscara de arroz y el Sikron.

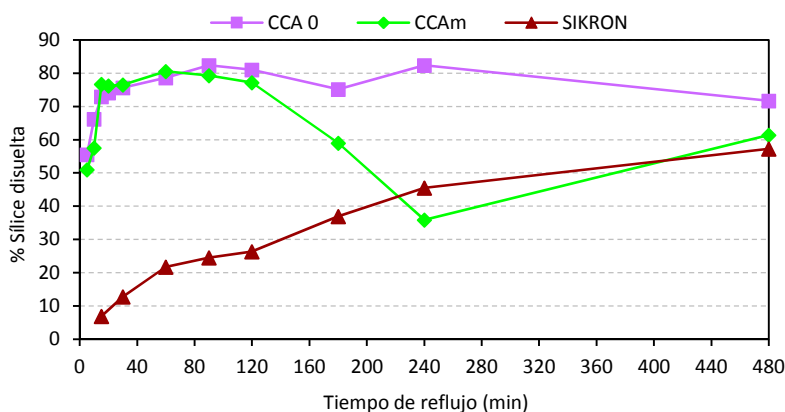


Figura V.2.6- Contenido de sílice disuelta (%) frente al tiempo de reflujo en muestras de ceniza de cáscara de arroz (CCAO y CCAm) y de sikron.

Como se puede observar en la gráfica, durante los primeros 90 minutos, tanto para la ceniza de cáscara de arroz original, como para la molida, el porcentaje de sílice disuelta se incrementa con el tiempo de reflujo. Al alcanzar este tiempo se ha disuelto aproximadamente un 80% de la sílice, valor superior al conseguido por otros autores [24]. A partir de los 90 minutos este valor se mantiene constante hasta los 120 minutos aproximadamente. A partir de este punto y hasta las 4 horas de reflujo se mantiene aproximadamente el 80% de sílice disuelta en el caso de la ceniza original, mientras que para la ceniza molida se produce un descenso del porcentaje de sílice disuelta desde las 2 horas hasta 4 horas, para producirse una nueva subida a las 8 horas de reflujo. Resulta difícil de explicar la disminución del porcentaje de sílice disuelta con el tiempo de reflujo observado en la CCAm. Para poder explicar este fenómeno, se ha procedido a estudiar mediante SEM los residuos obtenidos a partir del reflujo durante 240 minutos de ambas cenizas. En la Figura V.2.7, se observan las micrografías de dichos residuos.

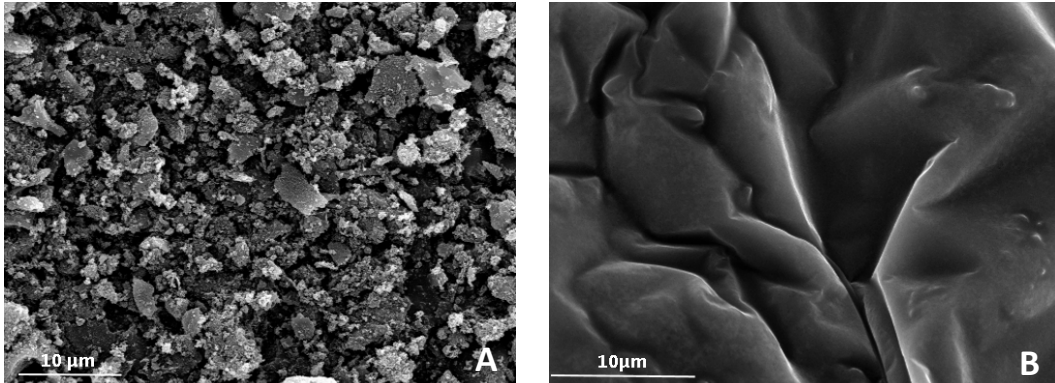


Figura V.2.7 – Micrografías correspondientes al residuo de ambas cenizas obtenidos mediante reflujo durante 240 minutos. A) CCAO. B) CCAM

Se pueden apreciar grandes diferencias entre los residuos: el obtenido a partir de la CCAM (Figura V.2.7-B) presenta una estructura tipo gel que podría indicar una posible gelificación del Na_2SiO_3 formado. Este hecho podría explicar el decrecimiento en el contenido de sílice disuelta que se observa en la Figura V.2.6, ya que en el proceso de gelificación, una cantidad importante de agua quedaría retenida en la estructura de gel dificultando el proceso de filtración. No se debe olvidar que la determinación de la sílice disuelta se realiza gravimétricamente y por tanto, al no poder filtrar el gel formado, y separarlo, éste quedaría retenido en la muestra de CCAM, siendo considerado como sílice no disuelta, cuando realmente se trataría de sílice disuelta pero gelificada. Mientras no se ha producido el proceso de gelificación, esto es, hasta los 120 minutos de reflujo, ambas cenizas, CCAO y CCAM, tienen similar comportamiento, pero cuando comienza este proceso, por los motivos explicados, se manifiesta un comportamiento diferenciado para ambos tipos de ceniza [25]. Queda claro que este hecho se produce en la ceniza molida, de menor tamaño de partícula.

Por otra parte, si se analiza mediante termogravimetría la ceniza de cáscara de arroz original (las curvas TG de la CCAO y CCAM son idénticas ya que se trata del mismo material pero con diferente granulometría), el residuo insoluble obtenido a partir de un reflujo de 240 minutos de dicha ceniza y el residuo del reflujo de la ceniza molida, se aprecian diferencias significativas como se puede observar en la Figura V.2.8.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

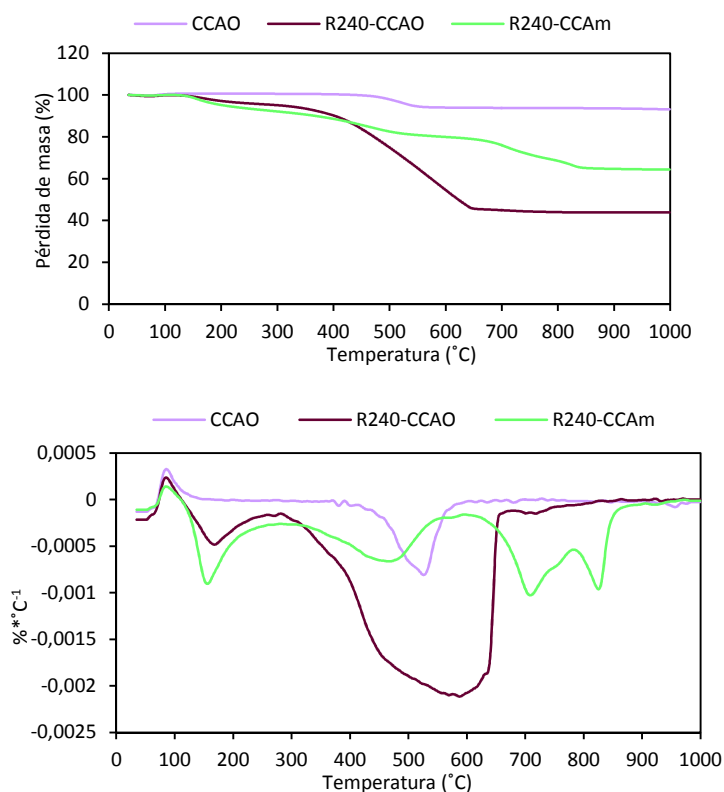


Figura V.2.8 – Curvas TG y DTG correspondientes a la CCAO y al residuo obtenido del reflujo durante 240 minutos de la CCAO y CCAm.

Como se puede ver en los termogramas, y en las curvas DTG, se observa que en los residuos de los reflujos existe una pérdida de masa en el intervalo de temperaturas 100-200°C, pero dicha pérdida de peso es mayor en el caso del residuo del reflujo para la CCAm. Esta pérdida de masa podría ser debida al agua retenida en el gel, que como se puede constatar, es superior a la pérdida que se produce en el residuo de la CCAO, donde el proceso de gelificación no ha sido observado. Como cabría esperar, la curva correspondiente a la CCAO, que no ha sido tratada con NaOH, y por lo tanto no ha formado silicato sódico, no presenta ningún pico correspondiente a la pérdida de agua del gel formado. Algunos autores [13], [14] indican que el silicato sódico obtenido mediante este método, una vez precipitado por acidificación presenta una superficie específica muy grande, calificándole de mesoporos, lo que avalaría la formación de ese proceso de gelificación y la dificultad de la filtración que se ha detectado.

En la Tabla V.2.2 se cuantifican las pérdidas de masa observadas en la Figura V.2.8. En ella se pone de manifiesto que la pérdida de masa es superior en el residuo de CCAM (7,10%) frente al residuo de CCAO (4,04%), lo que indicaría como se comentaba anteriormente que cuando se trata de la CCAM se forma una mayor cantidad de gel que dificulta el filtrado y hace que parte de éste se quede retenido en el residuo obtenido, por ello se observa un menor porcentaje de sílice disuelta.

Muestra	Pérdidas de masa parciales (%)				Pérdida de masa total (%)
	150°C	300-650°C	700°C	800-850°C	
CCAO		6,57			7,51
R240 CCAO	4,04	50,97			55,78
R240CCAM	7,1	12,54	10,36	4,95	35,42

Tabla V.2.2 – Pérdidas de masa parciales y totales en % de la CCAO, R240 CCAO y R240 CCAM.

En el intervalo entre 300-650°C se observan las pérdidas de masa correspondientes a los procesos de oxidación del carbón. En el caso de la CCAO es del 6,57%, mientras que en el residuo del reflujo de la ceniza original, se obtiene un valor que supera el 50%. Este hecho se atribuye a que al disolver la sílice disponible, el residuo se enriquece en carbón, y por ello, dicho valor es mucho mayor respecto al obtenido en el calentamiento de la ceniza original.

En el caso del residuo del tratamiento por reflujo de la ceniza molida, se puede observar un comportamiento distinto. Existe en su curva DTG un pico en el intervalo 300-650°C, asociado a una pérdida de masa en la curva TG del 12,54%. Pero además, alrededor de 700°C existe un pico en la curva DTG, asociado a un evento exotérmico. Dicha pérdida se solapa parcialmente con una segunda pérdida en el intervalo de temperaturas 800-850°C. La primera pérdida es del 10,36% y la segunda del 4,95%.

La primera pérdida asociada al pico de la curva DTG centrado a 710°C se atribuye a la oxidación del carbón que se encuentra ocluido en la ceniza y que era de más difícil acceso. Dicho carbón no es accesible en la ceniza original, pero el tratamiento con NaOH continuado a reflujo de la ceniza molida si lo deja accesible, de manera que se produce su combustión en el análisis termogravimétrico del residuo.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

La segunda pérdida de masa podríamos atribuirla a una pequeña carbonatación por los problemas de filtración y mayor contacto con el CO₂ atmosférico del residuo. En la bibliografía se habla que es incluso posible obtener carbón activo de este carbón ocluido de la ceniza de cáscara de arroz y que es muy adsorbente [13], [14].

Para la muestra de sikron (cuarzo), se produce un aumento progresivo del porcentaje de sílice que se disuelve con el tiempo de reflujó. Aunque los valores obtenidos son menores que los observados en la ceniza de cáscara de arroz, hay que destacar que se llega a disolver más del 50% de la sílice, a pesar de la alta cristalinidad del cuarzo, lo que demuestra que en estas condiciones de tratamiento, se disuelve también parte de la sílice cristalina.

2.2.2 Baño termostático

En la Figura V.2.9 se puede observar la evolución del porcentaje de sílice disuelta con el tiempo a distintas temperaturas (T. Amb, 40°C; 60°C; y 80°C). La experiencia se realizó para la CCAO y la CCAm.

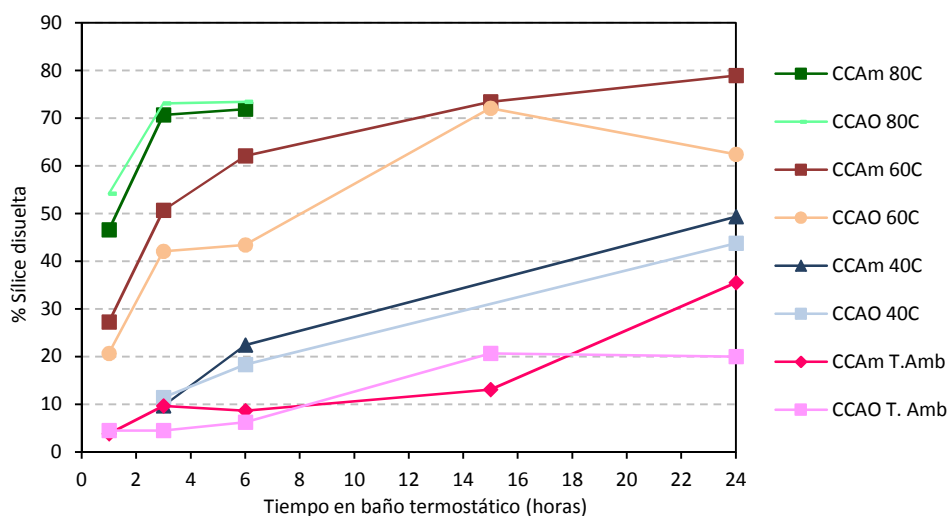


Figura V.2.9 – Contenido de sílice disuelta frente al tiempo a diferentes temperaturas. CCAO: ceniza de cáscara de arroz original, CCAm: ceniza de cáscara de arroz molida

Con independencia de la temperatura y del tipo de ceniza que se trate (CCAO o CCAm), se produce un aumento en el porcentaje de sílice disuelta con el tiempo para las diferentes

temperaturas estudiadas, existiendo una influencia notable de la temperatura sobre el porcentaje de sílice disuelta, cuando aumenta la temperatura aumenta el porcentaje de sílice disuelta. En general, se observa que para un tiempo dado, la CCAm se disuelve en mayor medida que la CCAO, si bien en algunos casos la diferencia es muy pequeña.

2.2.3 Reacción a presión en estufa

En la Figura V.2.10 se representa el porcentaje de sílice disuelta frente al tiempo. En este caso, las mezclas de CCA, NaOH y agua se introdujeron en un frasco de vidrio Pyrex cerrado y se mantuvieron en el interior de una estufa de laboratorio a $110\pm 3^{\circ}\text{C}$. En estas condiciones, las mezclas sufrieron una reacción química a presión.

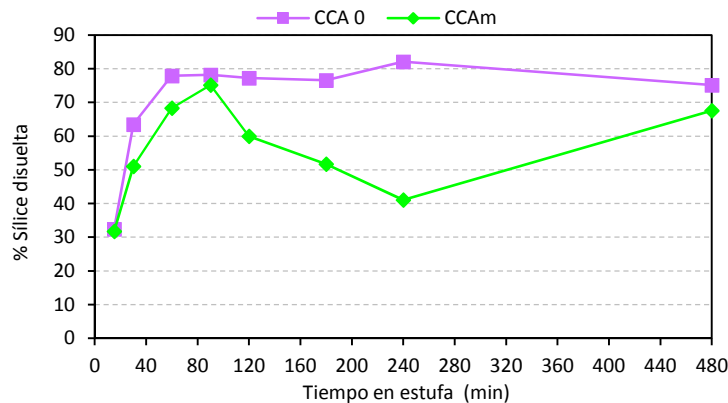


Figura V.2.10 – Contenido de sílice disuelta (%) frente al tiempo en estufa en muestras de ceniza de cáscara de arroz (CCA O y CCAm)

Se observa para ambas cenizas, un aumento en el porcentaje de sílice disuelta durante aproximadamente los primeros 90 minutos de permanencia en la estufa, alcanzando valores cercanos al 80% de sílice disuelta. La variación hasta los 90 minutos del porcentaje de sílice disuelta con el tiempo en la CCAO, es mayor que en la CCAm. A partir de los 90 minutos se producen diferencias en el contenido de sílice disuelta. En la CCAO este porcentaje se mantiene constante hasta tiempos de exposición altos (8 horas) mientras que en la CCAm, este porcentaje cae hasta los 240 minutos, recuperándose nuevamente a tiempos largos de exposición. Este comportamiento errático observado en la CCAm, con un aumento en el porcentaje de sílice disuelta, entre los 20 y los 90 minutos, una posterior disminución, entre los 90 y 240 minutos, para aumentar nuevamente entre los 240 y los

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

480 minutos, es difícilmente justificable, probablemente debido a un proceso de gelificación que produce una dificultad en la filtración y produce un mayor error experimental.

La evolución que sigue el porcentaje de sílice disuelta en este caso, es similar al explicado en el apartado 2.2.1 Reflujo. Para confirmar este extremo, en la Figura V.2.11 se representan conjuntamente los datos correspondientes a las experiencias de reflujo y reacción a presión en estufa.

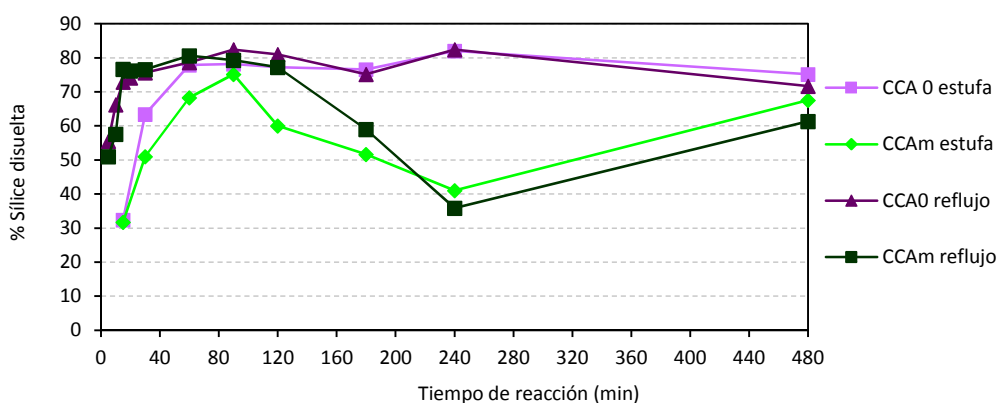


Figura V.2.11 – Contenido de sílice disuelta (%) frente al tiempo de reacción a reflujo y en estufa.

Se observa que a tiempos cortos, hasta aproximadamente los 90 minutos, se obtienen valores superiores de sílice disuelta en la experiencia de reflujo, si bien a partir de este tiempo, los valores de porcentaje de sílice disuelta se igualan para ambos tratamientos, reflujo y reacción a presión en estufa. La diferencia observada hasta los 90 minutos, podría explicarse teniendo en cuenta que en la experiencia de reflujo la muestra sufre una agitación permanente, mientras que en la experiencia de reacción a presión en estufa no sufre agitación alguna, a lo largo de toda la experiencia.

A partir de los 90 minutos, no se observan diferencias significativas entre ambos tratamientos, poniendo de manifiesto que la agitación de la muestra para tiempos largos no sería un factor influyente sobre el porcentaje de sílice disuelta.

Por otro lado, el comportamiento observado en la CCAm es similar en ambos tratamientos, así pues esta disminución y posterior aumento del porcentaje de sílice disuelta observado para la CCAm cuando se realiza una reacción a presión en estufa, podría explicarse utilizando los mismos argumentos que para la experiencia a reflujo, que se incluye en el apartado 2.2.1.

Esto es, que se produce un proceso de gelificación, que dificulta el proceso de filtrado, quedando retenida una gran cantidad de agua en el gel, que no puede ser separada del sólido mediante filtración. De esa forma los resultados de porcentaje de sílice disuelta para la CCAm, quedarían falseados, considerando como sílice no disuelta, la que se habría disuelto pero habría quedado en forma de gel retenida en el filtro.

2.2.4 Baño a 65°C

Para la realización de esta experiencia se utilizaron frascos de polietileno con boca roscada, que se mantuvieron a la temperatura de 65°C, en un baño de agua, durante el tiempo que duró la experiencia.

Con el fin de mantener la homogeneidad de la mezcla para facilitar la reacción de disolución de la sílice, los botes se extrajeron diariamente del baño agitando los mismos enérgicamente durante un minuto.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V.2.12. Para hacer más visible la evolución que presenta el contenido de sílice disuelta con el tiempo de reacción, de la CCAO y CCAm, los resultados se reparten en dos gráficas diferentes. La primera (Figura V.2.12-A), muestra el contenido de sílice disuelta durante las primeras 24 horas de reacción; y la segunda (Figura V.2.12-B), muestra la evolución del contenido de sílice disuelta a partir de las primeras 24 horas de la reacción y hasta los 28 días.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

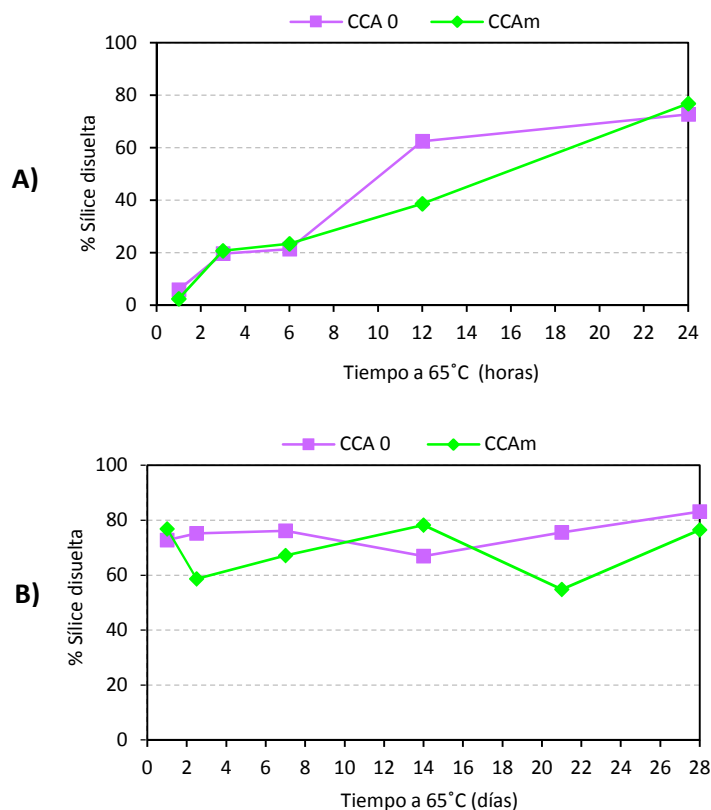


Figura V.2.12 – Contenido de sílice disuelta (%) tras el tratamiento en baño a 65°C. A) Variación del porcentaje de sílice disuelta durante las primeras 24 horas de ensayo. B) Variación del porcentaje de sílice disuelta en los primeros 28 días.

Como se observa en la Figura V.2.12-A, se produce un incremento de la sílice disuelta con el tiempo de reacción, no existiendo diferencias significativas entre la CCAO y la CCAM, alcanzando valores del porcentaje de sílice disuelta en torno al 80% a las 24 horas de reacción. Los resultados que se muestran en la Figura V.2.12-B, ponen de manifiesto en primer lugar, que a las 24 horas de reacción se habría alcanzado el máximo del porcentaje de disolución de la sílice, y en segundo lugar, que al igual que en la Figura V.2.12-A, no existen diferencias significativas entre la CCAO y la CCAM, si bien existe una mayor variabilidad en el porcentaje de sílice disuelta en la muestra de CCAM, posiblemente debido al proceso de gelificación explicado en experiencias anteriores, que dificultaría la filtración de la muestra.

Si se compara este dato con el obtenido cuando se somete la CCA a baño termostático a 60°C, Figura V.2.13, se observa que las muestras que se someten a 60°C presentan valores de sílice disuelta superiores a los obtenidos cuando las muestras se someten a 65°C. Esto podría ser debido a que las muestras que se someten a 60°C sufren una agitación continuada, por ello, a pesar de estar a menor temperatura, el porcentaje de sílice disuelta es mayor. Por el contrario, en las muestras en baño a 65°C, el porcentaje disuelto es menor debido a que no existe agitación continua.

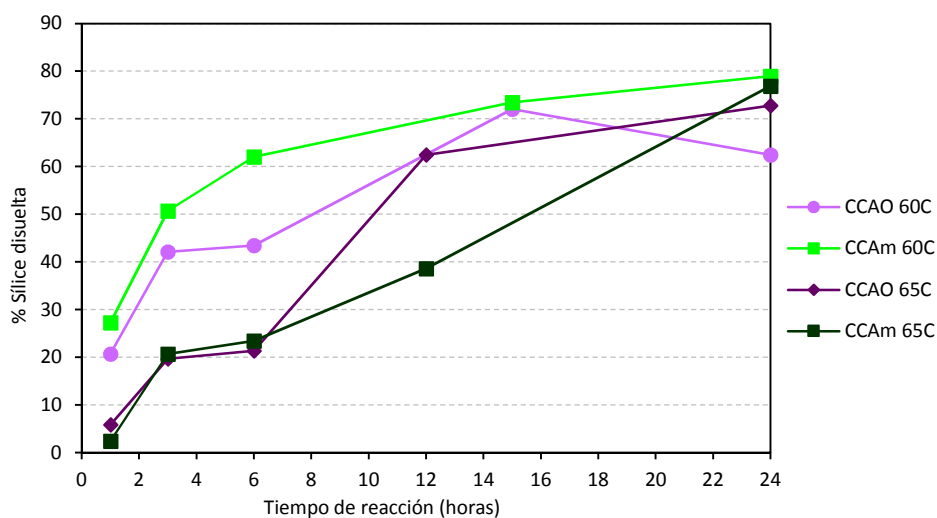


Figura V.2.13 – Contenido de sílice disuelta (%) frente al tiempo de reacción a 60 y 65°C.

2.2.5 Tratamiento a temperatura ambiente

Para la realización de esta experiencia, se utilizaron unos frascos de polietileno con boca roscada, que se mantuvieron en ambiente de laboratorio durante el tiempo que duró la experiencia, realizando una agitación manual enérgica diaria de un minuto.

En la Figura V.2.14, se muestran los resultados obtenidos.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

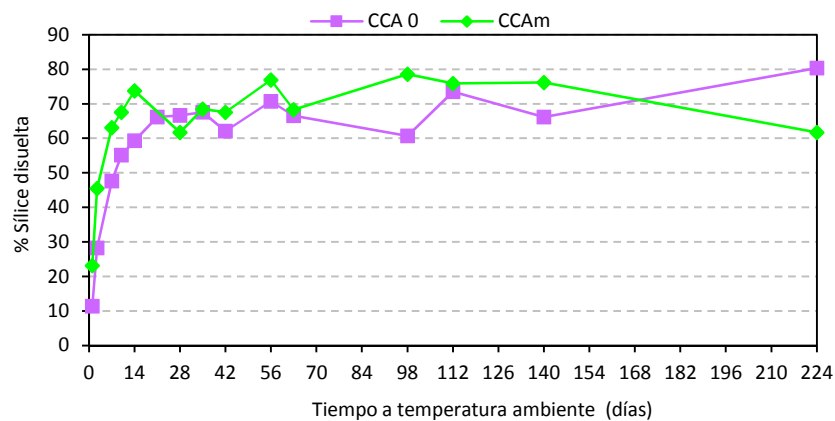


Figura V.2.14 – Contenido de sílice disuelta (%) frente al tiempo de reacción a temperatura ambiente

Los resultados ponen de manifiesto, en primer lugar, una tendencia similar para la CCAO y la CCAm, si bien para tiempos cortos de reacción hasta los 14 días, la CCAm presenta mayores porcentajes de sílice disuelta, lo que pondría de manifiesto que a temperatura ambiente la reacción de disolución de la sílice se ve influenciada por la granulometría de la ceniza, hecho que no ocurre por ejemplo con condiciones más agresivas y con agitación permanente, como el reflujo (ver Figura V.2.6) donde no existen diferencias significativas entre CCAO y CCAm. En segundo lugar, se constata que a partir de los 28 días estas diferencias en el porcentaje de sílice disuelta para la CCAO y CCAm se reducen e incluso llegan a desaparecer, no existiendo diferencias significativas entre ambas.

La experiencia realizada pondría de manifiesto que no es necesario aportar energía en forma de calor para conseguir la disolución de la sílice, si bien en las experiencias mostradas hasta ahora, el aporte de calor hace que se reduzca el tiempo necesario para la disolución de la sílice. Ese hecho es importante, ya que, como se verá más adelante, se podrán preparar materiales de bajo coste energético, y por tanto también económico, que podrían ser usados en contextos de subdesarrollo (ver Capítulo V_7: Hormigones geopoliméricos).

2.2.6 Microondas

Para la realización de esta experiencia, se introdujo la muestra en un reactor de teflón, que se introdujo en un microondas doméstico, en las condiciones que se indica en el apartado correspondiente del Capítulo IV: Metodología Experimental

Es necesario apuntar, que dados los resultados de anteriores experiencias en las que, en general, no se observaron diferencias significativas entre la CCAO y la CCAM, se ha decidido estudiar únicamente la CCAO. En la Figura V.2.15, se muestran los resultados de porcentaje de sílice disuelta frente al tiempo obtenidos con este tratamiento.

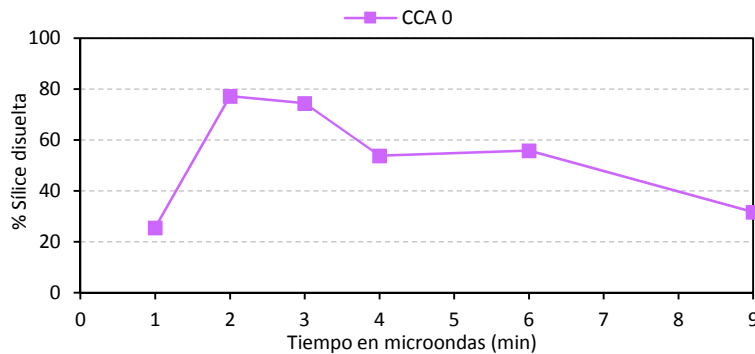


Figura V.2.15 – Contenido de sílice disuelta (%) frente al tiempo en microondas

Analizando la gráfica se puede observar que entre 1 y 2 minutos se produce un aumento significativo en el porcentaje de sílice disuelta, alcanzando valores cercanos al 80% en tan solo dos minutos. A medida que se aumenta el tiempo de reacción este porcentaje va decreciendo, por los motivos expuestos en apartados anteriores, y que suponen la formación de un gel de alta viscosidad que dificulta el proceso de filtrado. En la Figura V.2.16 se muestran las micrografías correspondientes al residuo obtenido en el proceso de filtración para los distintos tiempos de reacción.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

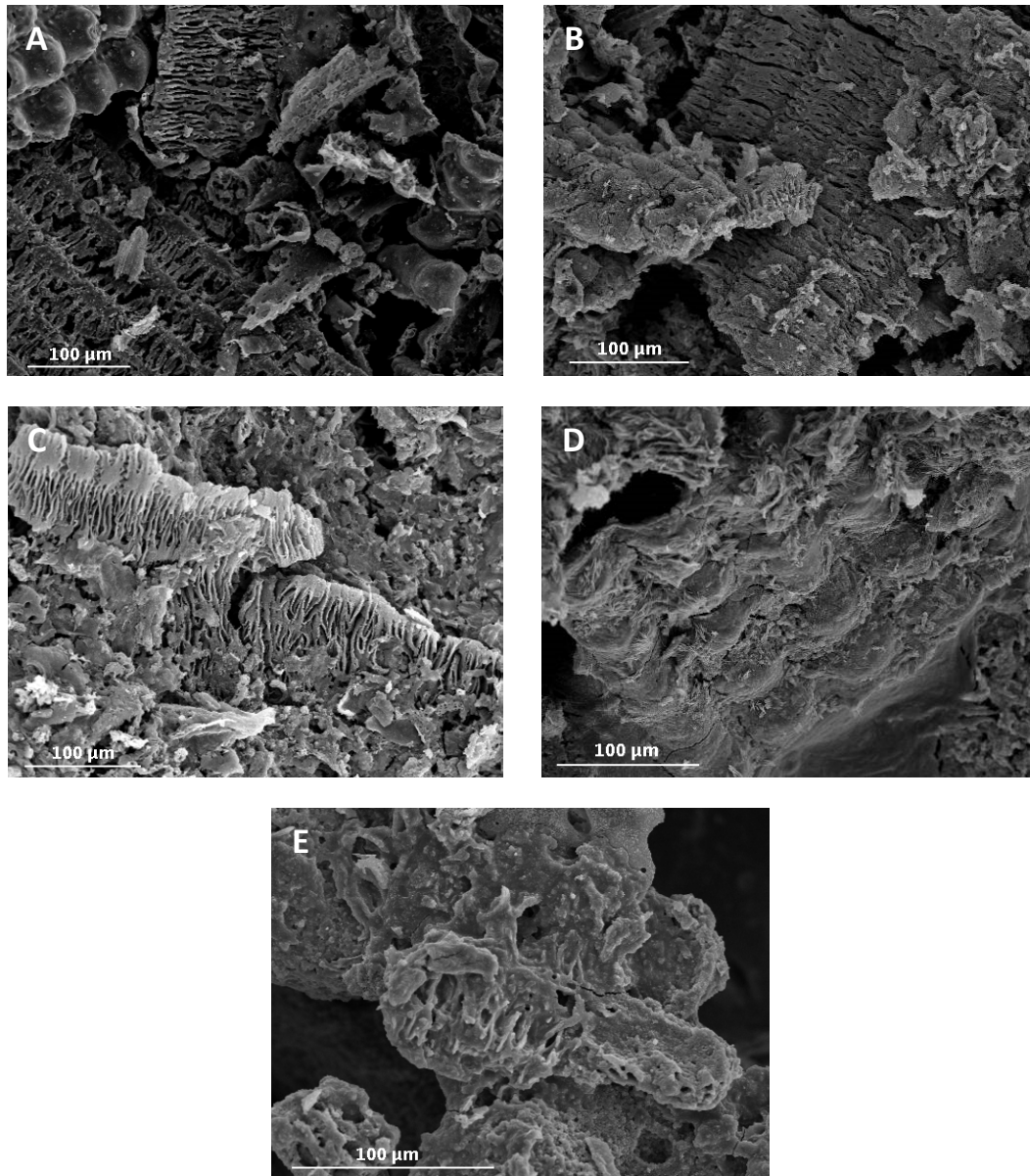


Figura V.2.16 – Micrografías del residuo obtenido en la filtración a los distintos tiempos de reacción. A)1 minuto. B) 2 minutos. C) 3 minutos. D) 6 minutos. E) 9 minutos

En las micrografías se muestra como va evolucionando la estructura de la ceniza de cáscara de arroz a medida que aumenta el tiempo de exposición, siendo posible identificar

perfectamente la estructura de la partícula de ceniza en la micrografía A, hasta la casi completa desaparición de la estructura de la partícula de CCAO en la micrografía E.

Este efecto es debido al proceso de gelificación, que aumenta la viscosidad de la mezcla dificultando el filtrado, que como se indicaba anteriormente conllevaría a considerar la sílice gelificada como no disuelta, al no poder ser determinada ésta gravimetricamente. Este mismo efecto se producía, para la CCAM, en las experiencias de reflujo y reacción a presión en estufa para un tiempo superior a los 120 minutos, pero en esta ocasión se produce para la CCAO, que no había ocurrido para ninguno de los tratamientos anteriores. Parece que el efecto del tratamiento por microondas a alta presión, hace que se produzca el efecto de formación de gel, a pesar de que se trabaja con un tamaño de partícula mayor.

2.3 Influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ en la cantidad de sílice disuelta

La composición química, la finura y la cantidad de materia prima o precursor, junto con la composición química y la concentración del activador alcalino, juegan un papel muy importante en el proceso de activación alcalina y en las propiedades del material resultante. Así como también influye la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de geopolimerización y el método de curado.

De acuerdo a la literatura consultada, la relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (en este caso, M: catión alcalino Na) del activador alcalino es uno de los factores que más influyen en la síntesis de los geopolímeros [26]–[30]. Dicha relación afecta al grado de polimerización de las especies que se disuelven. En general, cuanto menor sea la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mayor será el nivel de geopolimerización. Sin embargo, en algunas investigaciones con cenizas volcánicas sucede lo contrario[29], obteniéndose mejores resultados de resistencias mecánicas al incrementarse dicha relación.

A continuación, se va a realizar un estudio sobre cómo afecta al contenido de sílice disuelta, la cantidad de ceniza de cáscara de arroz y la concentración de hidróxido de sodio.

2.3.1 Influencia del contenido de ceniza de cáscara de arroz

Como se ha indicado, la ceniza de cáscara de arroz se utiliza como fuente de sílice para la formación del activador alcalino, que consiste en una mezcla de silicato sódico e hidróxido sódico. Como se ha indicado anteriormente, si el contenido de sílice en el activador aumenta, la velocidad de la reacción de formación del geopolímero disminuye. En los sistemas con grandes contenidos de sílice se produce una solidificación de la pasta antes de completarse la reacción de geopolymerización [31].

Para estudiar la influencia del contenido en CCA, se ha decidido comparar la evolución en el porcentaje de sílice disuelta en ambas cenizas (CCAO y CCAm), para un tratamiento de reflujo durante 60 minutos manteniendo constante la concentración de NaOH [7,5m]. Para ello, se ha aumentado y disminuido en un 20% y en un 50% en peso la cantidad de ceniza de cáscara de arroz. En la Tabla V.2.3 se muestran los valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ teniendo en cuenta la variación en el contenido de ceniza.

% Disminución (%peso)	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	% Aumento (%en peso)	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
20	0,93	20	1,39
50	0,58	50	1,74

Tabla V.2.3 - Valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ al variar el contenido de CCA en las disoluciones utilizadas.

La Figura V.2.17 muestra el porcentaje de sílice disuelta frente al porcentaje de variación de la cantidad de ceniza, tanto original como molida, respecto al utilizado en las experiencias de los apartados anteriores que fue de 2,9 gramos.

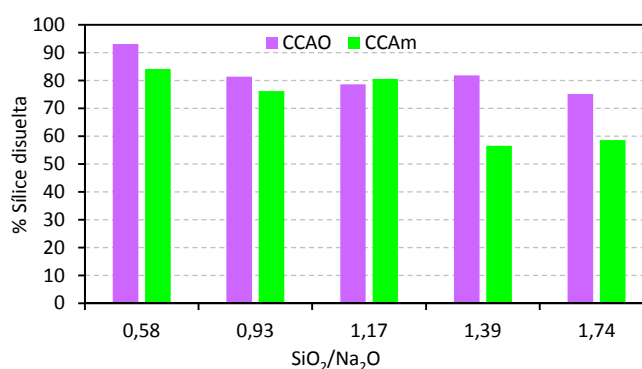


Figura V.2.17 — Porcentaje de sílice disuelta frente al porcentaje de variación de la cantidad de CCA.



En el caso del tratamiento a reflujo de la CCAO, podemos observar que con la menor relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, la disolución de la sílice parece muy efectiva, disolviéndose más del 90%. (93,10%), lo que supone el disolver la totalidad de la sílice, ya que no se puede olvidar que la pérdida al fuego es de aproximadamente el 7% según se refleja en la Tabla V.1.1 del capítulo V_1. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta que tendríamos la misma concentración de NaOH, y habríamos reducido la cantidad de ceniza (y por tanto de sílice), facilitando la disolución de ésta. Conforme aumenta la relación, disminuye ligeramente el % de sílice disuelta alrededor del 80%, permaneciendo prácticamente constante con ligeras variaciones en todos los casos estudiados.

En el caso del tratamiento a reflujo con NaOH de la ceniza molida, hasta la relación 1,17, la cantidad de sílice disuelta se encuentra alrededor del 80%, para disminuir drásticamente por debajo del 60% con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mayores.

Como se ha indicado anteriormente, en realidad no produciría una disminución del porcentaje de sílice disuelta para la CCAm, sino que el proceso de gelificación dificultaría el proceso de filtración, pero en realidad la sílice se habría disuelto. Los resultados obtenidos resultan interesantes, ya que si bien los porcentajes de sílice disuelta en general, disminuyen al aumentar la cantidad de CCA, los valores absolutos de sílice disuelta aumentarían, ya que la cantidad de muestra utilizada en la experiencia sería mayor. Así aumentando la cantidad de CCA, que es un residuo, y manteniendo constante la cantidad de NaOH, que es un reactivo químico de síntesis, podríamos disolver una mayor cantidad de sílice, que podría tener una influencia significativa sobre las propiedades mecánicas de los morteros geopoliméricos.

2.3.2 Influencia de la concentración de hidróxido de sodio

La concentración de sodio en el activador alcalino es otro factor importante en el proceso de geopolimerización y por tanto en las propiedades del material final.

Dicha concentración ha de ser suficiente como para mantener el equilibrio de cargas en la sustitución de tetraedros de silicio por aluminio, en el mecanismo de la reacción de geopolimerización, pero no ha de estar en exceso, ya que esto generaría la formación de carbonato de sodio debido a la carbonatación atmosférica y las correspondientes eflorescencias[32].

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

Se ha optado por reducir la concentración de NaOH manteniendo la cantidad de CCA constante (2,9g). Relación $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,079$

Como se puede apreciar en la Tabla V.2.4, se ha reducido en un 10%, un 20% y en un 50% la cantidad de NaOH obteniendo concentraciones de 6,8; 6 y 3,8 molal respectivamente, frente a la concentración 7,5 molal utilizada en todas las experiencias anteriores. Así mismo, la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ha aumentado a 1,29; 1,46 y 2,30 respectivamente.

% Disminución (en peso)	Molalidad (m)	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
0	7,5	1,17
10	6,75	1,29
20	6	1,46
50	3,75	2,3

Tabla V.2.4 – Valores de molalidad y relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ para los diferentes porcentajes de disminución de la concentración de NaOH en el activador alcalino.

A continuación se presentan los resultados obtenidos sobre la influencia del hidróxido de sodio en el porcentaje de sílice disuelta para un tratamiento de reflujo durante 60 minutos a la mezcla (Figura V.2.18). Para ello se han tomado las dos cenizas: CCAO y CCAm.

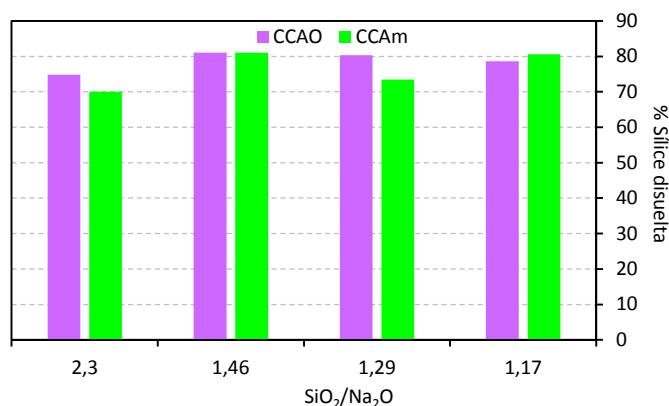


Figura V.2.18 — Porcentaje de sílice disuelta frente al porcentaje de disminución de la molalidad de la disolución de NaOH

Se puede observar que en todos los casos los porcentajes de sílice disuelta se encuentran aproximadamente entre el 70 y el 80%, no existiendo pues, diferencias grandes cuando



incluso se reduce la molalidad de la disolución en un 50%, lo que supondría un ahorro económico y medioambiental muy importante.

Así, para relaciones muy altas $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, solamente disminuye en un 4% el porcentaje de sílice disuelta para la CCAO, y en un 10% para la CCAM, si bien en este último caso, como se ha estado comentando con anterioridad, no sería en realidad una disminución, sino la dificultad producida en el proceso de filtración, debido a la gelificación de la sílice disuelta.

El valor óptimo para las dos cenizas se correspondería con una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,46 fabricando una disolución 6 m en Na^+ .

En el Capítulo V_3: Activación alcalina utilizando como precursor el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC). Resistencia mecánica de morteros, se muestran los valores de resistencias mecánicas en morteros obtenidos con las diferentes condiciones mencionadas anteriormente.

2.4 Conclusiones

Para la elaboración el activador alcalino, se ha sometido a la ceniza de cáscara de arroz a diferentes tratamientos térmicos junto con una disolución de NaOH. Como resultado de dichos tratamientos, se ha determinado el porcentaje de sílice disuelta en cada caso. Las conclusiones obtenidas a partir de estos procesos han sido:

- Se ha demostrado que el sikron, un material completamente cristalino, es capaz de disolverse parcialmente cuando se somete a temperaturas y tiempos elevados.
- Durante los primeros 90 minutos de reflujo ya se disuelve alrededor del 80% de la sílice, tanto para la ceniza original como para la molida. A partir de los 90 minutos este valor se mantiene constante. En el caso de la ceniza de cáscara de arroz molida, se produce una disminución del porcentaje de sílice disuelta en torno a los 120 minutos hasta las 4 horas, con un aumento posterior hasta las 8 horas de reflujo. Este descenso en el porcentaje de sílice disuelta, es provocado por la gelificación del Na_2SiO_3 formado, que dificulta el proceso de filtrado. Este proceso ocurre también cuando se mantiene la mezcla en una estufa a 110°C .
- A medida que aumenta la temperatura y el tiempo de la mezcla en el baño termostático, aumenta el contenido de sílice disuelta. Para el baño a 65°C , se produce un aumento progresivo del porcentaje de sílice disuelta con el tiempo de

reacción, durante las primeras 24 horas, en donde no existen diferencias significativas entre la CCAO y la CCAM. A partir de las 24 horas, el porcentaje de sílice se mantiene constante y en torno al 80%.

- Si la mezcla se mantiene a temperatura ambiente, el porcentaje de sílice que se disuelve también aumenta con el tiempo de reacción, hasta los 14 días. A partir de aquí el contenido de sílice disuelta se mantiene constante. Para los primeros días de reacción el contenido de sílice disuelta el ligeramente superior en la CCAM que en la CCAO, probablemente debido al grado de finura de las muestras.
- Cuando se utilizan las microondas para la formación del silicato de sodio a partir de la ceniza de cáscara de arroz, se observa que a partir de los 2 minutos de reacción el contenido de sílice disuelta disminuye debido al gel formado, comentado anteriormente.
- Relaciones $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ muy altas favorecen una mejor disolución de la sílice en un tratamiento con reflujo a 60 min.
- Cuando se disminuye la alcalinidad de la disolución hasta valores de 3,7m en Na^+ , se puede afirmar que los valores de sílice disuelta permanecen constantes con ligeras variaciones. Por tanto, en condiciones de reflujo, la concentración de sodio de la disolución en los márgenes estudiados no parece ser un factor decisivo en la disolución de la sílice de la ceniza de cáscara de arroz.

2.5 Referencias bibliográficas

- [1] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro," *Materiales de Construcción*, vol. 45, no. 239, 1995.
- [2] L. Reig, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, "Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali-activated porcelain stoneware," *Construction and Building Materials*, vol. 63, pp. 214–222, Jul. 2014.
- [3] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, and M. M. Tashima, "A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement," *Materials Letters*, vol. 74, no. 0, pp. 223–225, May 2012.
- [4] A. Nazari, A. Bagheri, and S. Riahi, "Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 24, pp. 7395–7401, Sep. 2011.

- [5] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{FCC}$ ratio on mechanical strength and microstructure," *Fuel*, vol. 108, pp. 833–839, Jun. 2013.
- [6] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process," *Fuel*, vol. 109, pp. 493–502, Jul. 2013.
- [7] A. Fernández-Jiménez, J. G. Palomo, and F. Puertas, "Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1313–1321, Agosto 1999.
- [8] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, Agosto 1999.
- [9] C. K. Yip, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers," *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, no. 10, pp. 979–985, Nov. 2008.
- [10] A. Kusbiantoro, M. F. Nuruddin, N. Shafiq, and S. A. Qazi, "The effect of microwave incinerated rice husk ash on the compressive and bond strength of fly ash based geopolymer concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 36, no. 0, pp. 695–703, Nov. 2012.
- [11] A. M. Rashad, "Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview," *Construction and Building Materials*, vol. 41, pp. 751–765, Abril 2013.
- [12] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)," *Materials Letters*, vol. 80, no. 0, pp. 50–52, Agosto 2012.
- [13] Rajesh Ghosh and Sounak Bhattacharjee, "A review study on precipitated silica and activated carbon from rice husk," *Chemical engineering and process technology*, vol. 4, no. 4, 2013.
- [14] V.R Shelke, S. S. Bhagade, and S. A. Mandavgane, "Mesoporous silica from rice husk ash," *Chemical reaction engineering and catalysis*, vol. 5, no. 2, pp. 63–67, 2010.
- [15] J. Bejarano, C. Garzón, R. Mejía de Gutiérrez, S. Delvasto, and M. Gordillo, "Obtención de soluciones de silicato de sodio a partir de cenizas de cascarilla de arroz." II Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción, Valencia, 2010.

- [16] M. Torres-Carrasco, J. G. Palomo, and F. Puertas, "Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes. Statistical analysis.," *Materiales de Construcción*, vol. 64, no. 314, 2014.
- [17] F. Puertas and M. Torres-Carrasco, "Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation," *Cement and Concrete Research*, vol. 57, pp. 95–104, Mar. 2014.
- [18] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, "Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation," *Journal of Cleaner Production*, vol. 90, pp. 397–408, Mar. 2015.
- [19] S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, and J. L. Provis, "Performance at high temperature of alkali-activated slag pastes produced with silica fume and rice husk ash based activators," *Materiales de Construcción*, vol. 65, no. 318, Jun. 2015.
- [20] J. Larosa-Thomson, P. Gill, B. E. Scheetz, and M. R. Silsbee, "Sodium silicate applications for cement and concrete." Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement: Performance and durability of cementitious materials. Gothenburg, Sweden, 02-Jun-1997.
- [21] A. Mellado, C. Catalán, N. Bouzón, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, "Carbon footprint of geopolymeric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route," *Royal Society of Chemistry*, vol. 4, pp. 23846–23852, 2014.
- [22] S. Rukzon, P. Chindaprasirt, and R. Mahachai, "Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 16, no. 2, pp. 242–247, Abril 2009.
- [23] B. H. Abu Bakar, M. J. Megat Azmi, and P. J. Ramadhansyah, "Effect of rice husk ash fineness on the chemical and physical properties of concrete," *Magazine of Concrete Research*, vol. 63, no. 5, pp. 313–320, 2011.
- [24] Edson Luiz Foletto, Ederson Gratieri, Leonardo Hadlich de Oliveira, and Sérgio Luiz Jahn, "Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate," *Materials Research*, vol. 9, no. 3, pp. 335–338, 2006.
- [25] N. Bouzón, J. Payá, M. V. Borrachero, L. Soriano, M. M. Tashima, and J. Monzó, "Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders," *Materials Letters*, vol. 115, pp. 72–74, Enero 2014.
- [26] Lee, William k., "Solid-gel interactions in geopolymers," Tesis Doctoral, University of Melbourne, Australia, 2002.



- [27] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, no. 3, pp. 247–266, Jun. 2000.
- [28] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymerisation of multiple minerals," *Minerals Engineering*, vol. 15, no. 12, pp. 1131–1139, Diciembre 2002.
- [29] M. C. Bignozzi, S. Manzi, M. E. Natali, W. D. A. Rickard, and A. van Riessen, "Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio," *Construction and Building Materials*, vol. 69, pp. 262–270, Oct. 2014.
- [30] A. S. de Vargas, D. C. C. Dal Molin, A. C. F. Vilela, F. J. da Silva, B. Pavão, and H. Veit, "The effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers," *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, no. 6, pp. 653–660, Jul. 2011.
- [31] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, "Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 9, pp. 2309–2317, May 2007.
- [32] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Minerals Engineering*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, Nov. 2007.

3_CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE UTILIZANDO COMO PRECURSOR EL CATALIZADOR GASTADO DE CRAQUEO CATALÍTICO (FCC). RESISTENCIA MECÁNICA DE MORTEROS

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en lo que a resistencias mecánicas se refiere, de los morteros activados alcalinamente utilizando como precursor el catalizador gastado de craqueo catalítico.

La resistencia mecánica de los geopolímeros depende de un determinado número de factores que son las características del gel, la relación gel/partículas Al-Si sin disolver, la distribución y dureza de dichas partículas sin disolver, su tamaño de partícula, la naturaleza amorfa del geopolímero o su grado de cristalinidad, así como la interfase entre el gel y las partículas de Al-Si no disueltas, y por supuesto el tipo de curado [1].

Debido a la amplia variedad de tamaños, geometrías, equipos de ensayo y procedimientos utilizados por diferentes autores, en general, los resultados de resistencia mecánica no son directamente comparables entre sí. Por lo tanto, la comparación de resultados entre diferentes estudios no podrá ser tomada con total exactitud [2].

Cabe destacar que hasta el momento no se ha encontrado en la bibliografía ningún estudio acerca de la resistencia mecánica de morteros y/o hormigones de activación alcalina, elaborados con ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice para la formación del activador alcalino. Solamente se ha podido encontrar una referencia de un grupo de investigación que ha estudiado el comportamiento microestructural y mecánico de pastas elaboradas a partir de la ceniza de cáscara de arroz como parte del activador

alcalino [3]. En este caso, los materiales que se activaron alcalinamente fueron la ceniza volante y la escoria vítrea de alto horno.

A continuación, se analizarán los resultados de resistencia mecánica de los morteros elaborados con la ceniza de cáscara de arroz original y la ceniza de cáscara de arroz molida como fuentes de sílice para la formación del activador alcalino, así como también se hará una comparación de resultados con el mortero control elaborado con silicato de sodio reactivo analítico.

En primer lugar, se va a estudiar la variación y/o evolución de la resistencia mecánica cuando se aplican los diferentes tratamientos térmicos a los que se somete la mezcla de NaOH, CCA y H₂O para la formación del silicato de sodio, que junto con el FCC y la arena, formará el mortero de activación alcalina.

Seguidamente, se escogerán dos de los tratamientos térmicos aplicados a la mezcla y se analizarán las resistencias de los morteros obtenidos, al variar la relación SiO₂/Na₂O en la elaboración del activador alcalino.

Finalmente, se estudiará la evolución de la resistencia mecánica de los morteros de activación alcalina con el tiempo y tipo de curado. Para ello, se han seleccionado los mismos tratamientos térmicos utilizados para el estudio de las propiedades microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente (R60, T24h, 65C-24h, T. Amb-28d, véase Capítulo V_4.

Todos los valores de resistencia mecánica se encuentran en el ANEXO II de la presente tesis doctoral.

3.1 Elaboración y preparación de morteros de activación alcalina

El proceso de elaboración de los morteros de activación alcalina, tanto para el mortero control como para los morteros elaborados a partir de CCA, se ha detallado en el Capítulo IV_Metodología Experimental. Punto 2.11 – Preparación de Morteros.

La dosificación utilizada para la elaboración de todos los tipos de morteros utilizados ha sido de 450 gramos de FCC y 1350 gramos de una mezcla de arena de origen silíceo



(relación conglomerante:árido 1:3). Las proporciones de dicha mezcla aparecen detalladas en el Capítulo IV_Metodología Experimental. Punto 1.12 – Áridos.

Respecto al activador alcalino, se ha utilizado la misma dosificación que para la elaboración de pastas ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1,17$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=14,81$), siendo la relación agua/conglomerante igual a 0,6. Las cantidades de material utilizadas para la elaboración del activador alcalino son las siguientes: 78,75 gramos de CCA, 81 gramos de NaOH y 270 gramos de H_2O .

Es necesario destacar que tras cualquiera de los tratamientos térmicos a los que se somete a la CCA no se realiza ningún proceso de filtrado de la mezcla, sino que se utiliza toda la mezcla para la elaboración del mortero, una vez que dicha solución se haya enfriado hasta temperatura ambiente.

Para todos los tipos de morteros elaborados, se han evaluado las propiedades de los mismos en estado fresco, realizando medidas de consistencia (trabajabilidad) mediante la mesa de sacudidas.

El procedimiento para la obtención de dicha medida se ha descrito en el Capítulo IV_Metodología Experimental. Punto 2.13 – Medidas de Trabajabilidad.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

La Figura V.3.1, muestra los valores de trabajabilidad obtenidos para los diferentes tipos de morteros y en la Tabla V.3.1 se explican las diferentes siglas correspondientes a cada experiencia.

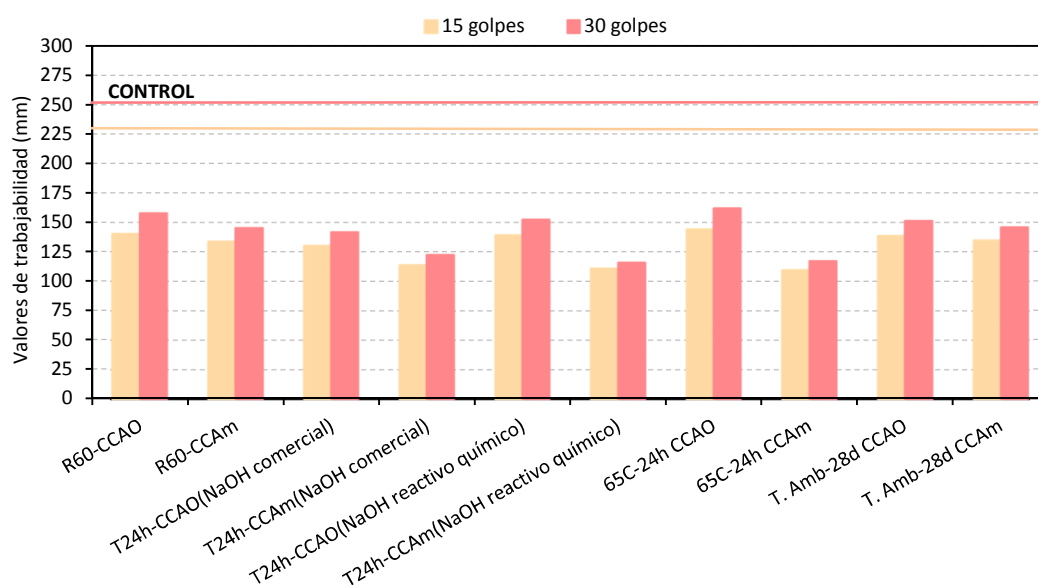


Figura V.3.1: Variación de la trabajabilidad para distintos tipos de morteros (mm)



CONTROL	Mortero control elaborado con silicato de sodio comercial y NaOH reactivo químico
R60-CCAO	Mortero elaborado con CCAO, obteniendo el activador alcalino mediante un reflujo durante 60 minutos de la mezcla NaOH reactivo químico-CCAO-H ₂ O
R60-CCAm	Mortero elaborado con CCAm, obteniendo el activador alcalino mediante un reflujo durante 60 minutos de la mezcla NaOH reactivo químico-CCAO-H ₂ O
T24h-CCAO(NaOH comercial)	Mortero elaborado con CCAO, obteniendo el activador alcalino mediante el uso de un recipiente termostatzado en el que se introduce la mezcla CCAO-NaOH comercial-H ₂ O durante 24h
T24h-CCAm(NaOH comercial)	Mortero elaborado con CCAm, obteniendo el activador alcalino mediante el uso de un recipiente termostatzado en el que se introduce la mezcla CCAO-NaOH comercial-H ₂ O durante 24h
T24h-CCAO(NaOH reactivo químico)	Mortero elaborado con CCAO, obteniendo el activador alcalino mediante el uso de un recipiente termostatzado en el que se introduce la mezcla CCAO-NaOH reactivo químico-H ₂ O durante 24h
T24h-CCAm(NaOH reactivo químico)	Mortero elaborado con CCAm, obteniendo el activador alcalino mediante el uso de un recipiente termostatzado en el que se introduce la mezcla CCAO-NaOH reactivo químico-H ₂ O durante 24h
65C-24h CCAO	Mortero elaborado con CCAO, obteniendo el activador alcalino por tratamiento de la mezcla CCAO-NaOH reactivo químico-H ₂ O en baño a 65°C durante 24 horas
65C-24h CCAm	Mortero elaborado con CCAm, obteniendo el activador alcalino por tratamiento de la mezcla CCAO-NaOH reactivo químico-H ₂ O en baño a 65°C durante 24 horas
T. Amb-28d CCAO	Mortero elaborado con CCAO, obteniendo el activador alcalino por tratamiento de la mezcla CCAO-NaOH reactivo químico-H ₂ O a temperatura ambiente durante 28 días
T. Amb-28d CCAm	Mortero elaborado con CCAm, obteniendo el activador alcalino por tratamiento de la mezcla CCAO-NaOH reactivo químico-H ₂ O a temperatura ambiente durante 28 días

Tabla V.3.1 – Siglas correspondientes a las distintas experiencias realizadas

Se observa que para cada tipo de mortero se presentan dos valores de trabajabilidad. El primero de ellos es el correspondiente a los 15 primeros golpes aplicados con la mesa de sacudidas, y el segundo es el correspondiente a los 15 golpes posteriores, sumando un total de 30 golpes. Como es lógico, este segundo valor es ligeramente superior al anterior.

El mortero CONTROL, presenta el valor de trabajabilidad más elevado debido a que al tener la misma dosificación que el resto de morteros, pero no contener la CCA que genera una mayor absorción de agua, la mezcla es mucho más fluida que el resto. Este hecho es necesario tenerlo en cuenta a la hora de realizar el proceso de compactado, ya que habrá que tomar las precauciones necesarias para que no se produzca el segregado de la mezcla.

De forma general, los valores de trabajabilidad de los morteros elaborados a partir de la CCA, varían entre 100 y 150 mm. Puede que estos valores se encuentren ligeramente por debajo de los obtenidos por otros investigadores [4], pero esto no impide su correcta manipulación a la hora del amasado y compactado.

El descenso de la trabajabilidad respecto al mortero CONTROL es debido a que al contener CCA, el activador alcalino formado es más viscoso que el silicato de sodio comercial. Una investigación llevada a cabo por Apha Sathonsaowaphak et al. [5], afirma que el rango trabajable para morteros de activación alcalina, suele estar para concentraciones de NaOH entre 7,5 m (que se corresponde con este caso) y 12,5 m, utilizando como activador alcalino el silicato de sodio comercial y NaOH.

Si se realiza una comparación entre los morteros elaborados con CCAO y con CCAm se puede observar, que los valores de trabajabilidad son inferiores cuando se utiliza la CCAm, debido a la gelificación de la mezcla cuando se somete a los tratamientos térmicos descritos [6]. Esto hace que el activador alcalino sea más viscoso que cuando se utiliza la CCAO, generando morteros más secos.

Para la elaboración del activador alcalino mediante el uso de un recipiente aislado térmicamente (termo doméstico), en el que se introducen los tres componentes (NaOH, H₂O y CCA), se ha utilizado por una parte el NaOH reactivo químico y el NaOH comercial. Se observa que los valores de trabajabilidad son muy similares para ambos casos. Lo mismo ha ocurrido para los valores de resistencia mecánica, por lo que se ha decidido utilizar el NaOH comercial debido a su menor coste.



3.2 Influencia de los tratamientos térmicos aplicados a la ceniza de cáscara de arroz

En este apartado se presentan los resultados de resistencias mecánicas obtenidos para cada uno de los tratamientos térmicos a los que se ha sometido la CCA.

Se ha estudiado la influencia del tiempo de tratamiento para la preparación del activador sobre la resistencia mecánica de los morteros. En todos los casos las probetas se curaron en baño térmico a 65°C durante 24 horas.

3.2.1 Reflujo

A continuación, se muestran los resultados de resistencia mecánica de los morteros activados alcalinamente en los que el activador alcalino se forma a partir de un tratamiento de reflujo al que se somete la mezcla de CCA, NaOH y H₂O.

Así mismo, se observan los resultados obtenidos utilizando SIKRON (sílice cristalina), en lugar de CCA, como fuente de sílice para la elaboración del activador alcalino.

Los diferentes tiempos de reflujo estudiados son: 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 480 minutos.

La Figura V.3.2 muestra la evolución de la resistencia mecánica tanto a flexión como a compresión, de los morteros activados alcalinamente.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

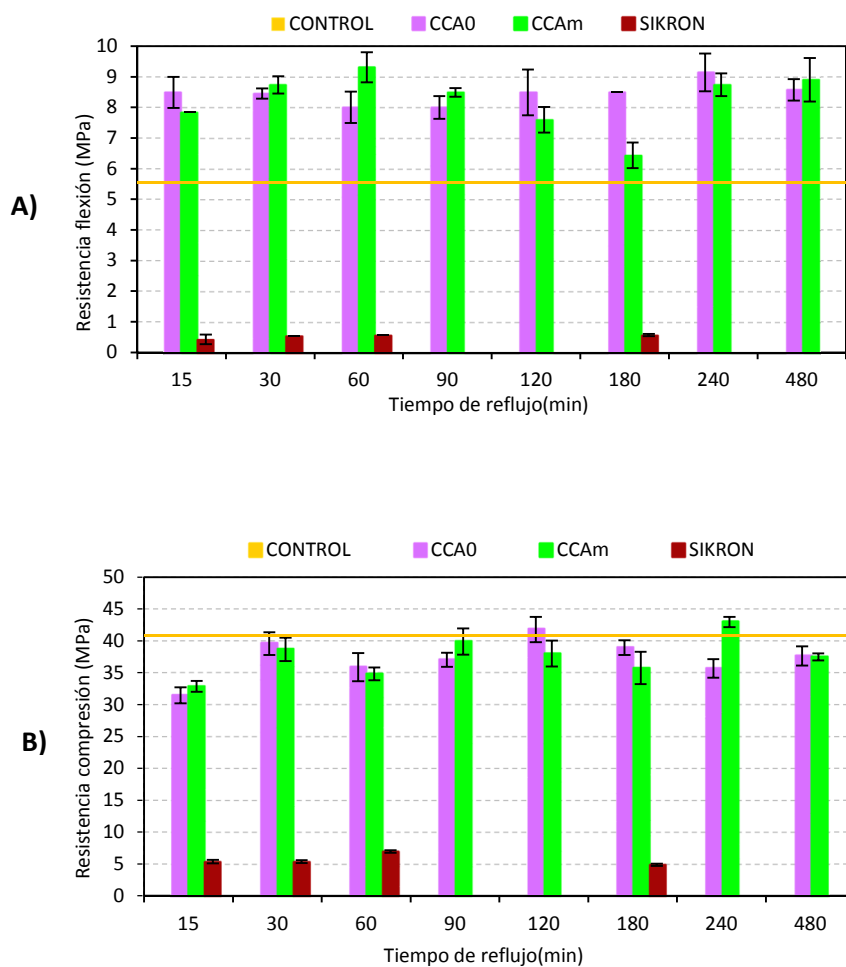


Figura V.3.2 –Influencia del tiempo de reflujo sobre las resistencias mecánicas de los morteros A) Resistencia a flexión (MPa), B) Resistencia a compresión (MPa)

En la figura se pone de manifiesto que, en general, las diferencias de resistencias mecánicas entre los distintos tiempos de reflujo son pequeñas, al igual que las diferencias entre la CCA0 y CCAm. Cuando se comparan los resultados obtenidos para la CCA0 y CCAm, con los obtenidos para el mortero de control, en los que se utilizaron mezclas de NaOH y silicato sódico comercial como activador, se pone de manifiesto que en lo que a resistencias a flexión se refiere, los morteros con CCA superan significativamente al

mortero control. En cuanto a las resistencias a compresión, las diferencias son pequeñas, a favor del mortero control, y en algunos casos inexistentes.

Los resultados obtenidos para los morteros elaborados con CCA, en lo que a resistencias a compresión se refiere, sí pondrían de manifiesto que salvo para 15 minutos de reflujo, dónde las resistencias obtenidas son significativamente inferiores, para el resto de tiempos de reflujo las diferencias de resistencia a compresión fueron pequeñas.

Estos datos estarían de acuerdo con los valores de sílice disuelta (Capítulo V_2, Figura V.2.6), en los que se observa que para valores superiores a 30 minutos de reflujo para la CCAO, la sílice disuelta es prácticamente constante, si bien para la CCAM se observa una caída a partir de los 120 minutos, pero que en realidad como se explica en el capítulo correspondiente, no correspondería a una disminución de la sílice disuelta sino al proceso de gelificación que dificulta el proceso de filtrado.

En efecto, lo que habría ocurrido es que la sílice se habría disuelto formando un gel que quedaría retenido en el proceso de filtrado, dando un error en el valor de sílice disuelta calculado gravimétricamente. Esta hipótesis quedaría probada al obtener valores de resistencias mecánicas para tiempos de reflujo de 180 y 240 minutos parecidas al resto.

Si realmente la sílice disuelta fuese la registrada en la Figura V.2.6 del capítulo V_2, las resistencias mecánicas serían muy inferiores, hecho que como hemos indicado no ocurre. Por el contrario, sí que se observa en las experiencias en las que se utilizó sílice cristalina (sikron), que un bajo porcentaje de sílice disuelta se corresponde con una baja resistencia mecánica, en este caso no se formó el gel comentado anteriormente, y por lo tanto el porcentaje de sílice disuelta no se vio afectado por ningún error en la determinación gravimétrica.

3.2.2 Reacción a presión en estufa

La Figura V.3.3 muestra los resultados de resistencia mecánica obtenidos cuando la CCA se somete a un tratamiento térmico en estufa a $110\pm 3^{\circ}\text{C}$ durante 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 480 minutos. Dichos tiempos son los mismos que los utilizados en la experiencia de reflujo (apartado 3.2.1).

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

Los valores obtenidos de resistencia a flexión, ponen de manifiesto que existen diferencias significativas entre el uso de la CCAO y la CCAM, obteniéndose valores en general mayores cuando se utiliza CCAO, para los tiempos de permanencia en estufa de la mezcla NaOH-CCAO estudiados.

Si se analizan por separado los datos correspondientes a la CCAO y la CCAM, observamos que para la CCAO, se produce una estabilización de la resistencia a flexión a partir de los 60 minutos y para la CCAM a partir de los 90 minutos aproximadamente.

En general, los valores resistencia obtenidos para la CCAO son superiores al control, salvo para tiempos bajos de permanencia en estufa y para la CCAM, que son inferiores.

Cuando se analizan los datos de resistencia a compresión, se constata que en este caso, a diferencia de los resultados de resistencia a flexión, en general, no existen diferencias significativas entre la CCAO y la CCAM, y que para ambas CCA se produce una estabilización de la resistencia a partir de los 90 minutos.

A diferencia de los resultados de resistencia a flexión, los valores obtenidos son por regla general, ligeramente inferiores al control. Estas diferencias aumentan para tiempos inferiores a los 90 minutos.

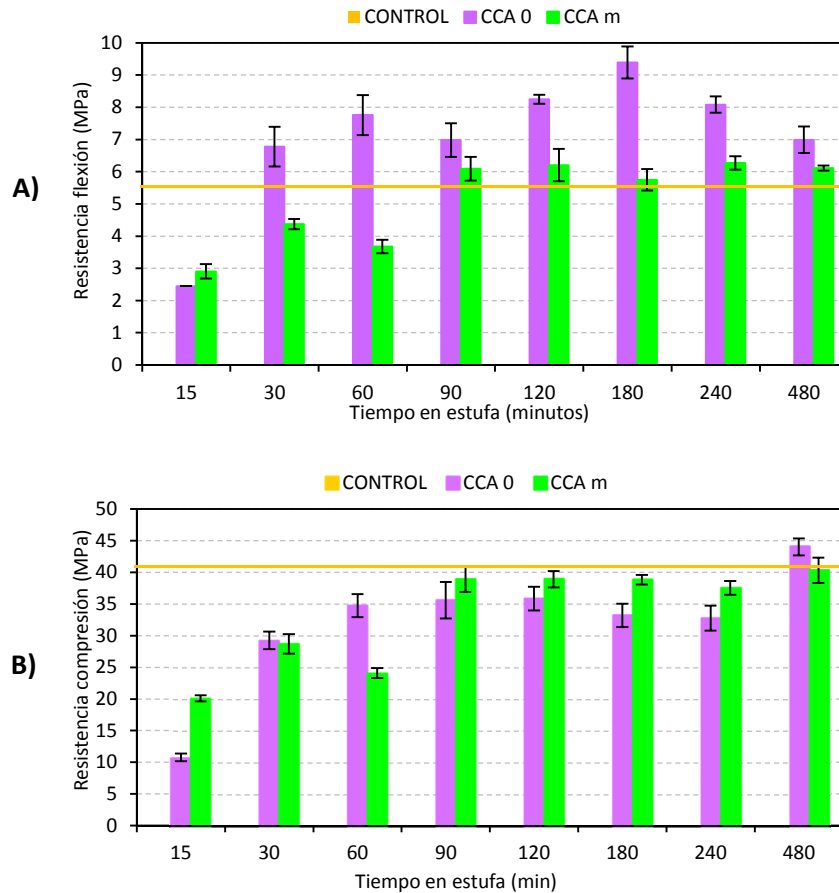


Figura V.3.3 – A) Resistencia mecánica a flexión y B) Resistencia mecánica compresión (MPa) de los morteros en función del tiempo en estufa

En la figura V.3.4 se realiza una comparación entre los valores de resistencia a compresión obtenidos utilizando la técnica de reflujo y la de calentamiento en estufa a $110 \pm 3^\circ\text{C}$, al igual que se hizo en la Figura V.2.11 del capítulo V_2 para la sílice disuelta.

Los resultados ponen de manifiesto en primer lugar, que los datos obtenidos hasta los 90 minutos para el reflujo son superiores al calentamiento en estufa, la tendencia observada sería similar a la obtenida en el porcentaje de sílice disuelta (ver Figura V.2.11, capítulo V_2), lo cual explicaría las menores resistencias obtenidas.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

La explicación tanto a los menores valores de sílice disuelta y también menores resistencias a compresión, estaría relacionada con la ausencia de agitación mecánica en la experiencia realizada en estufa, que favorecería la menor disolución de sílice y consecuentemente la menor resistencia a compresión del mortero. A partir de los 90 minutos, las diferencias entre reflujo y calentamiento en estufa no son significativas, dejando de ser relevante la agitación mecánica de la mezcla.

Así pues, podemos concluir que ambas técnicas, reflujo y calentamiento en estufa, optimizando las condiciones, serían válidas para la obtención de un activador alcalino capaz de desarrollar adecuadamente la reacción de activación alcalina.

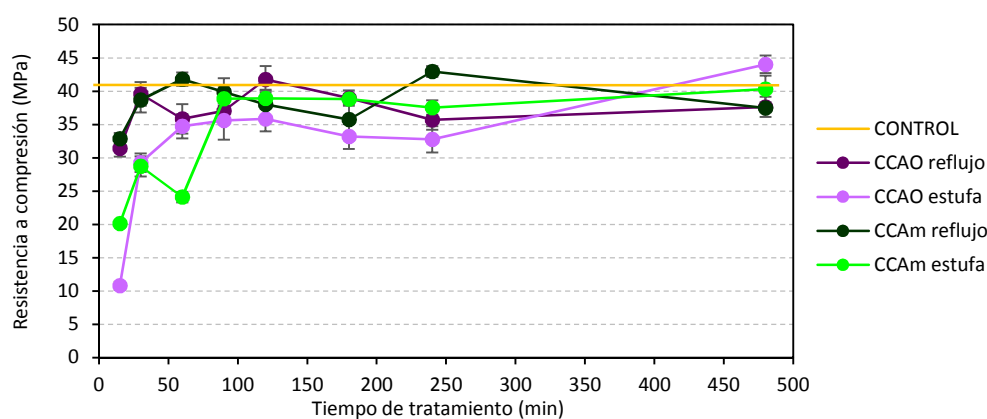


Figura V.3.4 – Resistencia a compresión (MPa) de morteros obtenido a partir del tratamiento de reflujo y la estufa.

3.2.3 Baño a 65°C

La Figura V.3.5 muestra los valores de resistencia mecánica de los morteros activados alcalinamente elaborados a partir de un tratamiento de la mezcla de CCA, hidróxido sódico y agua en baño térmico a 65°C a diferentes tiempos.

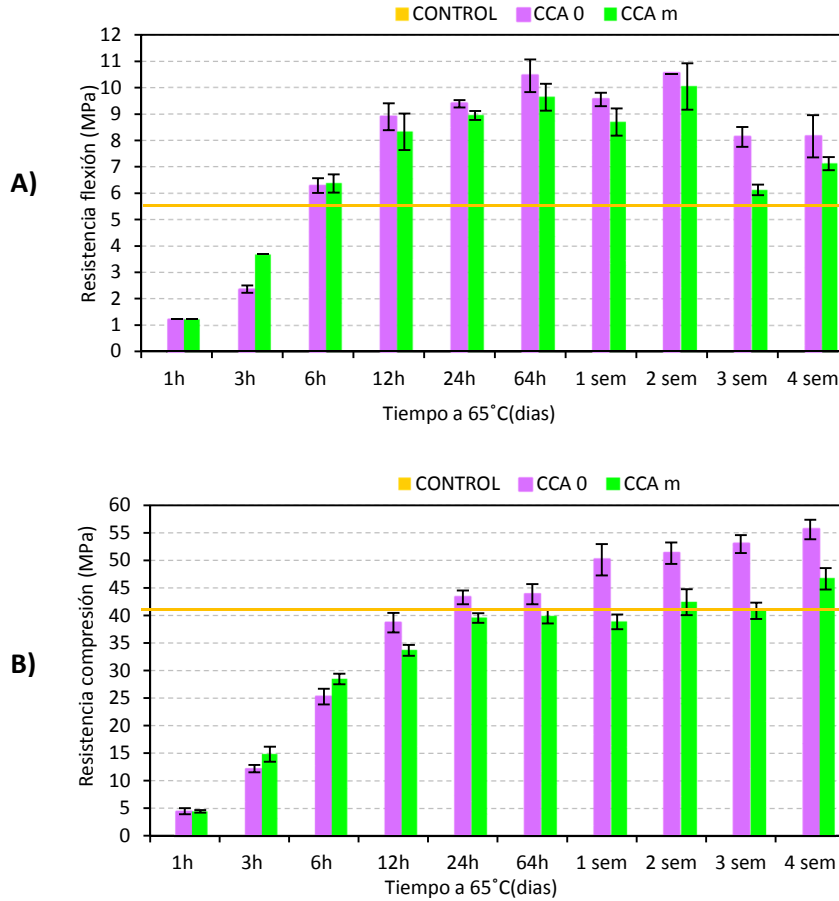


Figura V.3.5 – A) Resistencia a flexión (MPa) y B) Resistencia a compresión (MPa) de los morteros en función del tiempo en baño térmico a 65°C.

Los resultados ponen de manifiesto en primer lugar, que en general las resistencias mecánicas de los morteros elaborados con CCAO son superiores a las de los morteros elaborados con CCAm, lo que sería muy interesante desde el punto de vista del ahorro energético, ya que no sería necesaria la molienda de la CCAO.

En lo que a resistencia flexión se refiere, se produce una estabilización a partir de las 24 horas de tratamiento, obteniendo valores anormalmente bajos para 3 y 4 semanas de permanencia de la mezcla a 65°C, posiblemente debido a problemas en la preparación de

las probetas, ya que esta caída no se aprecia en las resistencias a compresión que analizaremos a continuación.

Cabe resaltar el hecho de que una vez se produce la estabilización de la resistencia a flexión, los valores alcanzados son superiores a los obtenidos por el mortero control, como se puede observar en la gráfica.

Los valores de resistencia a compresión de las probetas elaboradas con CCAO, sufren un aumento progresivo hasta las cuatro semanas, sin producirse la estabilización, que sí se produce en las probetas elaboradas con CCAM, que se estabilizan a partir de las 24 horas, produciendo una resistencia a compresión muy próxima al mortero control.

Como se indicaba anteriormente, las probetas elaboradas con CCAO, siguen aumentando su resistencia a compresión de forma más suave, siempre por encima del mortero control, hasta llegar a los 55 MPa a las 4 semanas.

3.2.4 Tratamiento a temperatura ambiente

La Figura V.3.6 muestra los resultados de resistencias mecánicas de morteros obtenidos a partir de un tratamiento de la mezcla de CCA, hidróxido sódico y agua a temperatura ambiente de hasta un año.

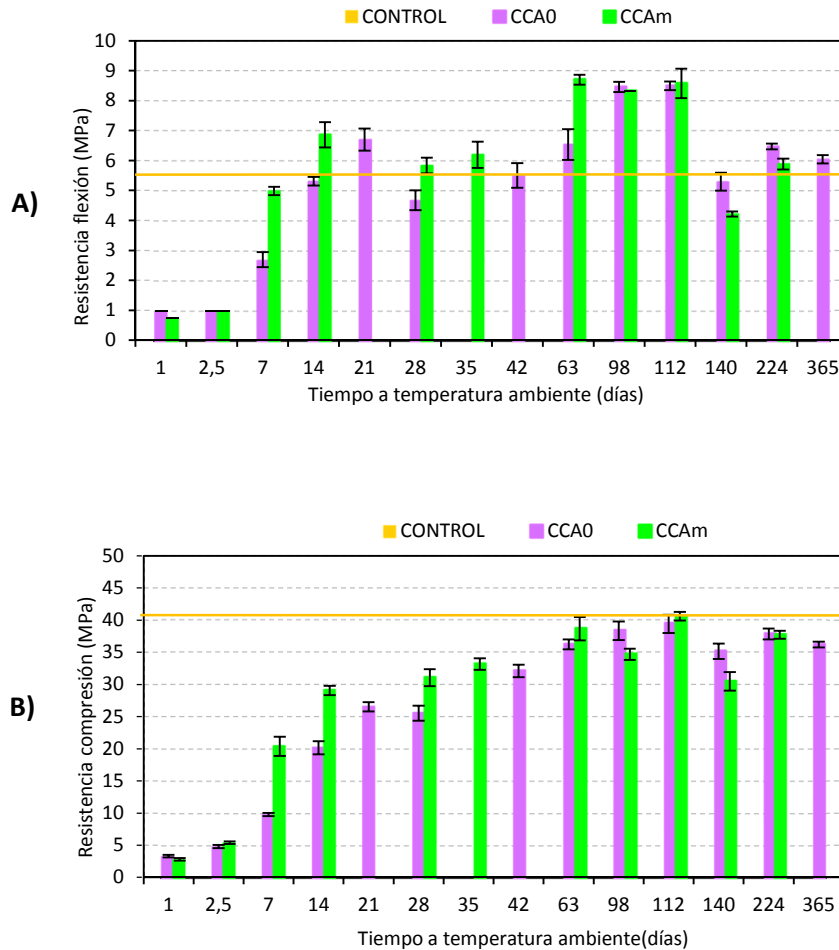


Figura V.3.6 – A) Resistencia a flexión (MPa) y B) Resistencia a compresión (MPa) de los morteros en función del tiempo a temperatura ambiente.

Los resultados ponen de manifiesto mayores fluctuaciones de las resistencias mecánicas que en las anteriores experiencias, sobre todo en los valores de resistencia a flexión donde se observa una estabilización a partir de los 14 días, si bien se produce una evolución en forma de dientes de sierra.

En general, los valores de resistencia a flexión están por encima del mortero control, salvo para tiempos inferiores a 14 días.

La tendencia cambia en los valores de la resistencia a compresión, donde las resistencias obtenidas en todos los casos están por debajo del mortero control, si bien en algunos casos los valores obtenidos están muy próximos a éste.

Así como en experiencias anteriores se constataban diferencias significativas entre la CCAO y la CCAM, en este caso las diferencias no son significativas, excepto para tiempos inferiores a 14 días, en cuyo caso las resistencias mecánicas, tanto a flexión como a compresión, de las probetas en las que se utilizó CCAM fueron superiores a las de las probetas que utilizaron CCAO.

Este hecho pondría de manifiesto que para tiempos cortos, la reactividad de la CCA está directamente relacionada con su granulometría, cuanto menor es ésta más fácilmente reacciona. A ello sería debida la mayor facilidad de disolución de la sílice, lo que quedaría confirmado en la figura V.2.14 del capítulo V_2, donde se representa el porcentaje de sílice disuelta frente al tiempo a temperatura ambiente.

En esta figura se observa que hasta los 14 días el porcentaje de sílice disuelta es significativamente superior en la CCAM que en la CCAO, sin embargo, para tiempos superiores a los 14 días, el porcentaje de sílice disuelta se estabiliza entorno al 70%.

3.2.5 Reacción en recipiente termostatzado

Como ya se ha mencionado anteriormente, este tratamiento se ha ideado con el fin de optimizar al máximo el coste de la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente.

Por ello, el activador alcalino se ha elaborado a partir de la CCAO, ya que los resultados de esta ceniza fueron en la mayoría de los casos iguales o superiores a los de la CCAM, no siendo necesaria la molienda de la ceniza, y del NaOH a granel, ya que supone reducción sustancial del coste con respecto al reactivo químico.

La mezcla de CCA, hidróxido sódico y agua se ha mantenido en el interior de un reactor termostatzado (termo doméstico) durante 6, 12, 24 y 64 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se extrae la mezcla del reactor termostatzado y se deja enfriar a temperatura ambiente antes de preparar el mortero, con el fin de evitar la influencia que tendría sobre la cinética de la reacción de geopolimerización la temperatura de la mezcla.



La Figura V.3.7 muestra los resultados obtenidos de las resistencias mecánicas de los morteros frente al tiempo de permanencia de la mezcla en el reactor termostatzado.

Los resultados ponen de manifiesto que los valores óptimos de resistencias se obtienen a las 12 horas, prácticamente estabilizándose los mismos para tiempos superiores.

En cuanto a la resistencia a flexión, en todos los casos se superó el valor del mortero control, sin embargo para la resistencia a compresión, los valores obtenidos estuvieron ligeramente por debajo.

Los resultados obtenidos son muy interesantes, ya que si bien la resistencia a compresión obtenida es ligeramente inferior al mortero control, el calor de disolución del hidróxido sódico y posterior reacción de éste con la CCA, sería suficiente para mantener la mezcla a una temperatura adecuada para facilitar la disolución de la sílice, sin necesidad de una fuente externa de calor, lo que abarataría el coste económico y medioambiental necesario para la producción del activador de la reacción de geopolimerización.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

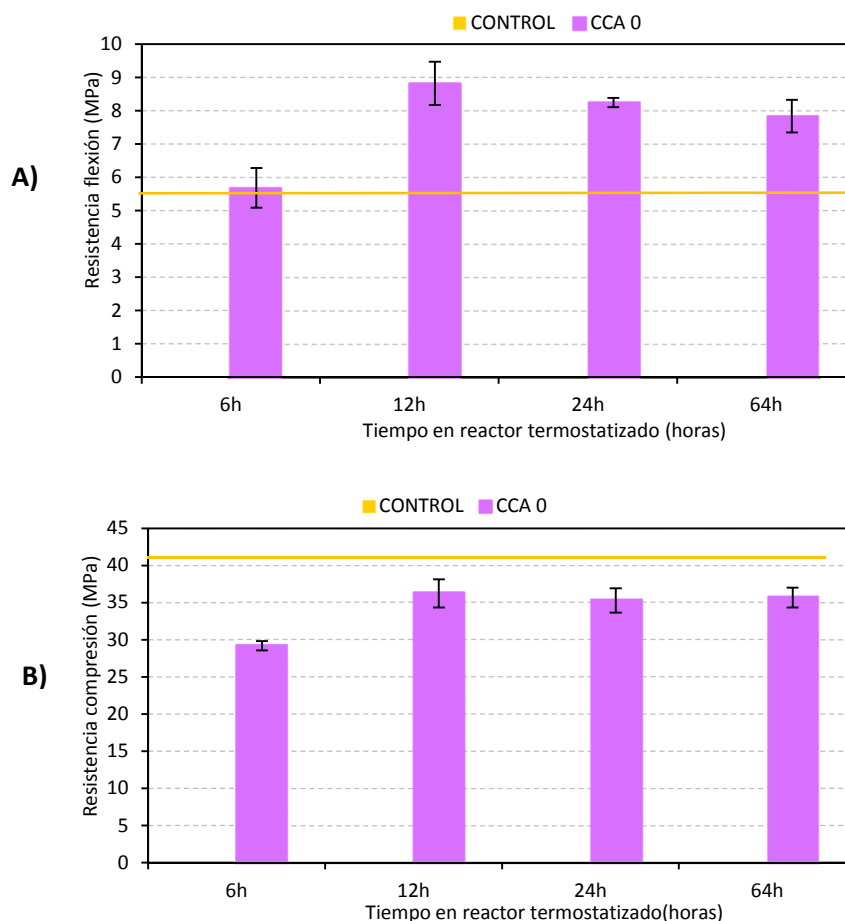


Figura V.3.7 – A) Resistencia a flexión (MPa) y B) Resistencia a compresión (MPa) de los morteros en función del tiempo en reactor termostatzado

3.3 Influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en la resistencia mecánica

Como es de sobra conocido, el activador alcalino juega un papel de vital importancia en el proceso de geopolimerización. Generalmente, se necesita un medio altamente alcalino para facilitar la disolución de las partículas de aluminosilicato presentes en la materia prima a activar por lo que la concentración del activador alcalino tiene un importante efecto en las propiedades mecánicas de los geopolímeros [7].

En concreto, la variación de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ del activador modifica de forma significativa el grado de polimerización de las sustancias disueltas en una disolución alcalina, y esto juega un papel importante en la determinación de la estructura y las propiedades de los geles geopoliméricos sintetizados y por lo tanto en el desarrollo de resistencias mecánicas [8].

En este apartado se muestran los datos de resistencias mecánicas correspondientes a los valores de sílice disuelta obtenidos en el Capítulo V_2 Preparación del activador alcalino. Punto 2.3 Influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ en la cantidad de sílice disuelta, al modificar dicha relación, y ver de esta forma si existe una correlación entre ellos.

Para lograr este objetivo se han diseñado diferentes experiencias en las que se ha sometido a la mezcla de CCA, hidróxido sódico y agua a dos tratamientos térmicos: el reflujó durante 60 minutos y el tratamiento a temperatura ambiente.

Con cada uno de ellos se han llevado a cabo variaciones de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ para ver su efecto en las resistencias mecánicas.

En el tratamiento de reflujó durante 60 minutos se ha estudiado la evolución de resistencias mecánicas al variar el contenido de ceniza de cáscara de arroz, y por consiguiente el contenido en sílice, estudiando la evolución de las resistencias mecánicas cuando se modifica la concentración de NaOH. En cuanto al tratamiento a temperatura ambiente, se ha aumentado el contenido de CCA.

La cantidad de precursor o material de naturaleza silicoaluminosa y la relación agua/conglomerante se mantienen constantes. Una vez se hayan aplicado los distintos tratamientos con las variantes mencionadas, y tras el amasado de los morteros se lleva a cabo un curado en baño térmico de las probetas a 65°C durante 24 horas en todos los casos.

3.3.1 Reflujó durante 60 minutos:R60

Se ha decidido aplicar a la mezcla un reflujó durante 60 minutos debido a que con este tiempo se consiguen valores de sílice disuelta elevados, por lo que se entiende que la formación de silicato de sodio es óptima. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.3.1.1 Influencia del contenido de ceniza de cáscara de arroz

De forma análoga a los ensayos de sílice disuelta llevados a cabo en el Capítulo V_2 Preparación del activador alcalino. Punto 2.3 - Influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ en la cantidad de sílice disuelta, se ha modificado la cantidad de CCA en el activador alcalino para ver la influencia que presenta esta variable en las resistencias mecánicas.

La Figura V.3.8 muestra los valores de resistencias mecánicas obtenidos al variar el contenido de CCA (ya sea original o molida) para la elaboración del activador alcalino, respecto al valor de resistencia obtenido con la cantidad de CCA inicial (78,75 gramos) utilizado en las experiencias anteriores. Los resultados ponen de manifiesto que a medida que disminuye el contenido de CCA, y por tanto de sílice, las resistencias a flexión y compresión disminuyen.

Si se observa la figura V.2.17 del capítulo V_2 en la que se representa el porcentaje de sílice disuelta en una experiencia similar con una reducción de un 20 y un 50% ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,93$ y $0,58$, respectivamente) de CCA, vemos que para un 50% de reducción de CCA el porcentaje de sílice disuelta aumentaría ligeramente, si bien el valor absoluto de sílice disuelta se reduciría, lo que produciría una disminución de la cantidad de silicato sódico formado y por tanto de las resistencias mecánicas, que es lo que realmente ocurre.

Por el contrario, cuando aumenta el contenido de CCA en un 20% y un 50% ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1,39$ y $1,74$, respectivamente), el porcentaje de sílice disuelta, como se veía en la figura V.2.17 del capítulo V_2, se mantenía constante (en la CCAm se observa una disminución, pero que en realidad, como se explica en el mencionado capítulo, no era tal, sino que es debido a la formación del gel que dificultaba el proceso de filtración, ver páginas 140 y 141). Obviamente si el porcentaje de sílice disuelta se mantiene constante, y se ha incrementado el porcentaje de CCA, el valor absoluto de sílice disuelta habrá sufrido un incremento.

En lo que a resistencia a flexión se refiere, el incremento del porcentaje de ceniza supone una disminución progresiva. En general, las resistencias a flexión de los morteros con CCA están por encima del mortero control, salvo para el caso de variaciones de CCA negativas. En los resultados de resistencia a compresión se observa un ligero aumento en los morteros en los que se usa un 20% más de CCAO, igualando al mortero control

correspondiente a una variación de CCA igual a cero, y una ligera disminución en los morteros en los que se utiliza CCAm. Un incremento del 50% de CCA, si bien produciría un aumento del valor absoluto de sílice disuelta, incrementando la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ hasta 1,74 produciría una disminución de la resistencias mecánicas, seguramente por las características del geopolímero formado, al igual que ocurriría cuando se reducía el contenido de CCA en un 20 y 50%, en el que la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ se disminuía hasta 0,58. Los resultados ponen de manifiesto que la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ óptima para la resistencia a compresión estaría entre 1,17 y 1,39.

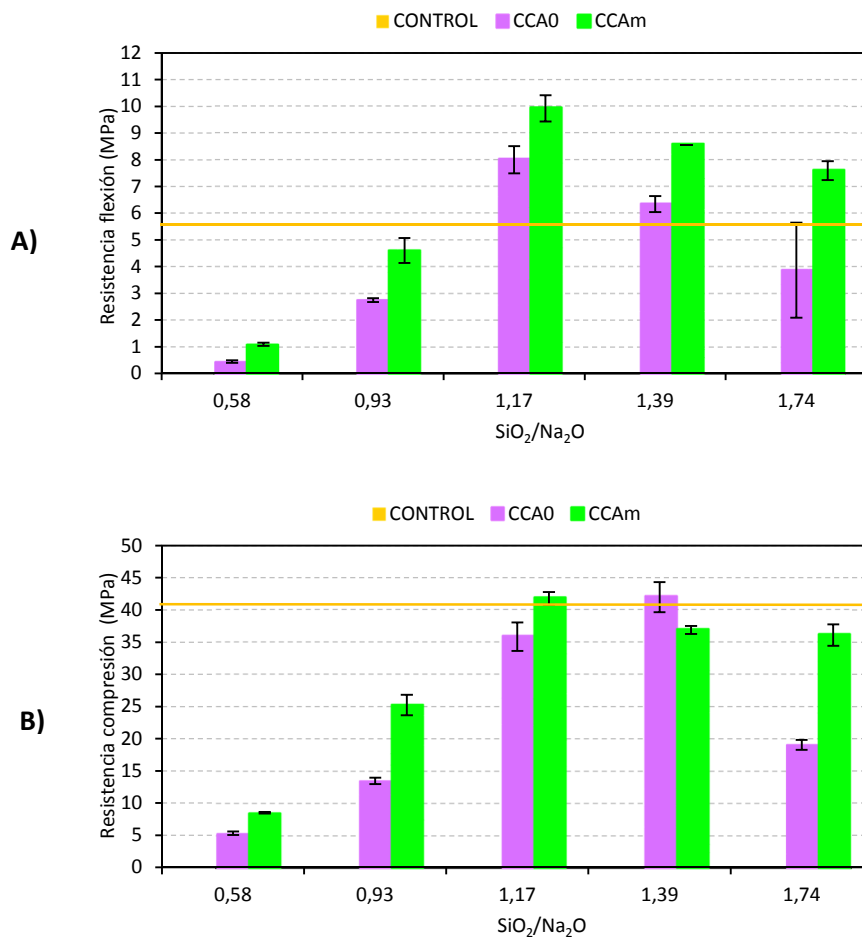


Figura V.3.8 – A) Resistencia a flexión (MPa) y B) Resistencia a compresión (MPa) de los morteros en función del contenido de CCA.

3.3.1.2 Influencia de la concentración de NaOH

A continuación, se procede a evaluar las resistencias mecánicas de los morteros de activación alcalina al modificar la concentración de NaOH en el activador alcalino.

El interés en reducir la concentración de NaOH, estaría directamente relacionado con la reducción del coste económico y medioambiental de los morteros.

En la Tabla V.3.2 se presentan los valores de molalidad y de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ que se obtienen cuando se disminuye un 10%, un 20% y un 50% la concentración de NaOH y cuando se aumenta dicha concentración en un 10% y en un 20%.

% Disminución	Molalidad	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	% Aumento	Molalidad	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
0	7,5	1,17	0	7,5	1,17
10	6,75	1,29	10	8,25	1,06
20	6	1,46	20	9	0,97
50	3,75	2,3			

Tabla V.3.2 – Valores de molalidad y relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ para los diferentes porcentajes de variación en la concentración de NaOH en el activador alcalino.

La Figura V.3.9, muestra los resultados de las resistencias mecánicas obtenidas al variar la concentración de NaOH del activador alcalino.

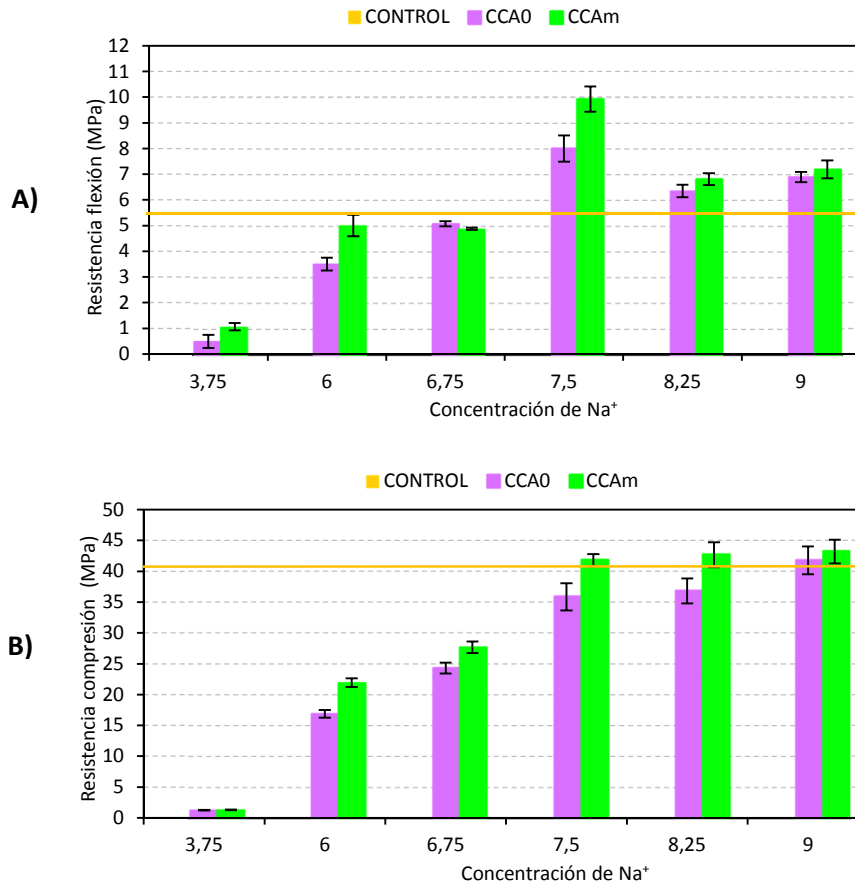


Figura V.3.9 – A) Resistencia a flexión (MPa) y B) Resistencia a compresión (MPa) de los morteros en función de la concentración de NaOH.

Se observa que a medida que disminuye la concentración de NaOH, respecto a la concentración inicial de 7,5m, se produce una disminución de las resistencias mecánicas. Estos resultados están en consonancia con los estudios realizados por P. Chindaprasirt et al [9], donde se observa una disminución de las propiedades mecánicas de morteros de ceniza volante activada alcalinamente al disminuir la concentración del activador.

Cuando la concentración de NaOH es baja (3,75 molal) no se genera un medio lo suficientemente alcalino para que pueda disolver las partículas de FCC, quedando partículas sin reaccionar, y por lo tanto no habrá en disolución los iones de silicio y aluminio necesarios para que se produzca la reacción de geopolimerización [4], [10], [11].

Sin embargo el contenido de sílice disuelta no se ve influido por la disminución de la concentración de NaOH, manteniéndose constante en torno al 75%, como puede verse en la figura V.2.18 del capítulo V_2.

En lo que a las resistencias mecánicas se refiere, a medida que se va aumentando la concentración de NaOH se produce un incremento de las mismas, superando los 40MPa de resistencia a compresión y los 10 MPa en resistencia a flexotracción, en ambos casos superando al mortero control. Lo mismo ocurre en otras investigaciones como la de M. M. Tashima [12], dónde se produce un aumento de resistencia mecánica en morteros de activación alcalina basados en VCAS (silicoaluminato cálcico vítreo), al aumentar la concentración del activador.

Este incremento de resistencias con el aumento de la concentración de NaOH se debe principalmente a la dilución de las sílice y la alúmina que forman parte de la materia prima debido a la elevada alcalinidad de la mezcla y a los elevados valores de la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El aumento de la concentración de NaOH incrementa la cantidad de iones sodio en el sistema, lo cual es muy importante para que se produzca la reacción de geopolimerización ya que dichos iones son los responsables del balance de cargas y de la formación de las cadenas de aluminosilicatos[5], [11].

Es necesario señalar que algunos autores indican que elevadas concentraciones de NaOH pueden provocar un prematuro estado de coagulación, lo que desembocaría en pérdida de resistencias [7]. Por ejemplo, en el estudio realizado por Jian He et al [13], se muestra que un aumento en la concentración del activador genera un descenso en las resistencias en morteros de ceniza de cáscara de arroz y lodos rojos activados alcalinamente. Señala que este efecto podría ser debido a la elevada viscosidad del activador alcalino provocado por la elevada concentración de NaOH que genera un efecto negativo en la reacción de geopolimerización y/o al exceso de iones OH^- que provocan la precipitación prematura del gel silicoaluminoso. En el caso que nos ocupa, para concentraciones superiores a 7,5 m, no se observó un aumento de la resistencia compresión, sin embargo si se produjo una disminución de la resistencia a flexión, si bien en todos los casos la resistencia a flexión fue superior a la del mortero control.

3.3.2 Tratamiento a temperatura ambiente

A continuación, se van a mostrar los resultados de resistencias mecánicas obtenidos con un planteamiento similar al del apartado 3.3.1, pero en lugar de obtener la disolución activadora por reflujo a 60 minutos, se realizó la mezcla a temperatura ambiente en recipiente cerrado, adicionando hasta un 50% de CCA y manteniendo las disoluciones hasta cuatro semanas. Transcurridos estos períodos de tiempo se han elaborados los morteros y se han comparado las resistencias mecánicas obtenidas, con las correspondientes a los morteros elaborados con la cantidad de ceniza inicial (78,75g).

La Tabla V.3.3 muestra los valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ al aumentar el contenido de ceniza de cáscara de arroz.

% Aumento	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
0	1,17
10	1,28
20	1,4
30	1,52
50	1,75

Tabla V.3.3 – Valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ al aumentar el contenido de CCA en las disoluciones utilizadas.

En la Figura V.3.10, se muestran las resistencias mecánicas de los morteros elaborados a partir de la CCAO en función del contenido de ésta y del tiempo en que la mezcla CCAO-NaOH ha permanecido a temperatura ambiente. Se puede observar, en general que, a medida que aumenta el contenido de CCAO y por lo tanto la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ crece, va aumentando la resistencia tanto a flexión como a compresión. Estos datos están en concordancia con los obtenidos por Maria Chiara Bignozzi et al [14], los cuales muestran un aumento de resistencia en morteros de cenizas volantes activadas alcalinamente, cuando la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ aumenta. Afirman que se produce una dilución de átomos de aluminio, la sílice y el calcio seguida de la precipitación de las fases del gel.

También, se observa en general un aumento de las resistencias mecánicas conforme aumenta el tiempo de permanencia de la mezcla CCAO-NaOH, posiblemente debido a una mayor disolución de sílice y posterior formación de silicato sódico. Se observa en general que 4 semanas de permanencia de la mezcla CCAO-NaOH a temperatura ambiente es suficiente para alcanzar la resistencia del mortero de control. Así pues, resaltar el hecho

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

de que, si bien se requiere de tiempos mayores, se pueden alcanzar las resistencias obtenidas en el sistema de reflujo expuesto en el apartado anterior.

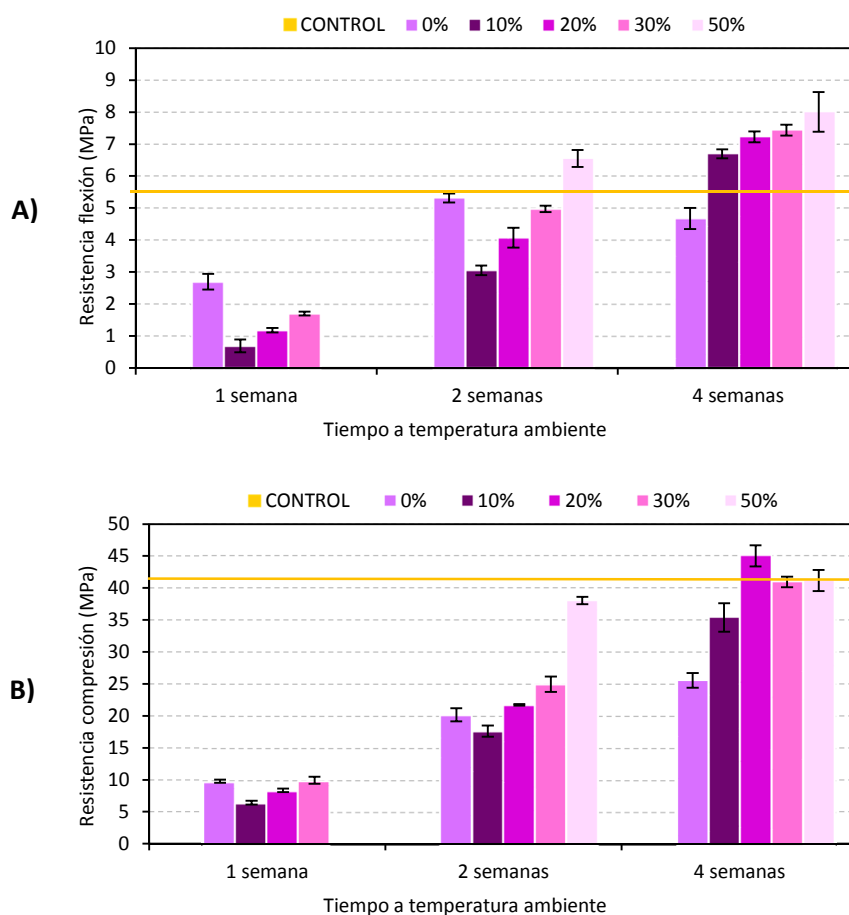


Figura V.3.10 – Variación de las resistencias mecánicas (MPa) A) a flexión y B) a compresión de los morteros elaborados a partir de CCAO en función del tiempo de permanencia de la mezcla CCAO-NaOH a temperatura ambiente y del contenido de CCAO.

En la figura V.3.11 se muestra los resultados de una experiencia similar pero en esta ocasión utilizando CCAm en lugar de CCAO. La tendencia observada es similar a la obtenida para la CCAO, si bien en este caso las resistencias a flexión presentan mayores fluctuaciones para los distintos porcentajes de CCAm añadida.

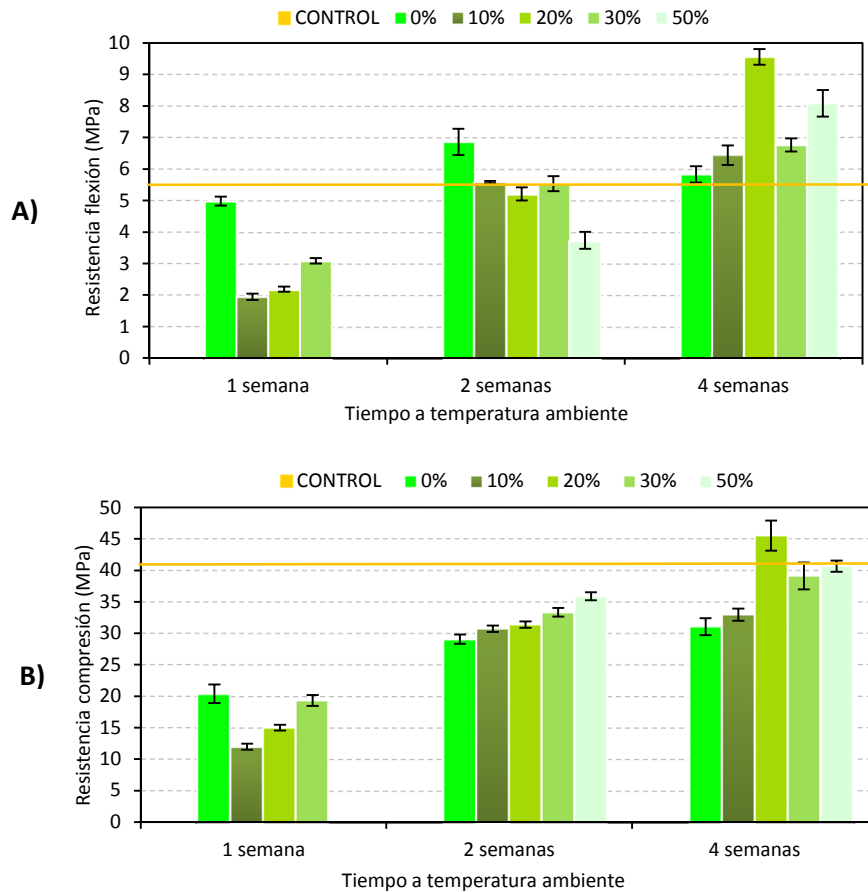


Figura V.3.11 – Variación de las resistencias mecánicas (MPa) A) a flexión y B) a compresión de los morteros elaborados a partir de CCAm en función del tiempo de permanencia de la mezcla CCAm-NaOH a temperatura ambiente y del contenido de CCAm.

El hecho de que para los morteros elaborados a partir de CCAm en el activador, la resistencia sea superior que para la CCAO, puede ser debido al mayor grado de finura de la CCAm, que hace que tenga mayor superficie específica y por tanto mejor reactividad [15].

Para ambos casos (CCAO y CCAm), se observa que el mortero elaborado con un 20% más de ceniza desarrolla mayores resistencias, alcanzando los 45 MPa cuando se mantiene la mezcla CCA-NaOH 4 semanas a temperatura ambiente.

3.4 Influencia de las condiciones de curado en la resistencia mecánica de morteros de activación alcalina

En este apartado de la tesis doctoral se estudia la influencia de las condiciones de curado sobre las propiedades mecánicas de los morteros de activación alcalina. El curado de los conglomerantes activados alcalinamente influye de manera muy significativa en las propiedades finales del material.

De acuerdo a la bibliografía [1], [16], [17] y dentro del proceso de curado, variables como la temperatura, el tiempo y la humedad relativa son factores de suma importancia a la hora de obtener buenos resultados de resistencia mecánica y durabilidad en los conglomerantes activados alcalinamente.

En el caso de la temperatura, Pavel Rovnaník [18] afirma que el curado a elevada temperatura acelera la formación de una estructura compacta especialmente a edades tempranas de la reacción de geopolimerización, en conglomerantes activados alcalinamente basados en metacaolín. Sin embargo, cuando el curado se realiza a bajas temperaturas los productos de la reacción aumentan más lentamente por lo que su calidad es superior en términos de porosidad y resistencia. Por otro lado en otras investigaciones como la realizada por J. G. S. Van Jaarsvel et al [19], se afirma que largas edades de curado a elevada temperatura debilitan la estructura del gel provocando retracción, mientras que a temperatura ambiente sería beneficioso en conglomerantes activados alcalinamente basados en ceniza volante.

En cuanto a la humedad relativa, en la mayoría de investigaciones realizadas se recomienda un curado a elevada humedad relativa (RH=100%) para evitar fenómenos de retracción con la consiguiente reducción de resistencia mecánica.

Para llevar a cabo el estudio propuesto, se han elegido cuatro de los tratamientos aplicados a las mezclas CCA-NaOH ya mencionados, que son el reflujo durante 60 minutos, la reacción en un recipiente termostatzado durante 24 horas, la reacción en un baño

térmico a 65°C durante 24 horas y la reacción a temperatura ambiente durante 28 días. De todos estos tipos de tratamientos se ha estudiado la microestructura de los conglomerantes activados alcalinamente obtenidos en el Capítulo V_4: Conglomerantes activados alcalinamente utilizando como precursor el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC). Estudio en pastas.

3.4.1 Reflujo durante 60 minutos: R60

Inicialmente se somete a la mezcla CCA-NaOH a reflujo durante 60 minutos, para obtener la disolución activadora, y posteriormente se elaboran los morteros utilizando el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como precursor. Los morteros obtenidos se someten a dos tipos de curado: en cámara húmeda durante 1, 3, 7, 14, 28, 90 y 180 días y en baño térmico a 65°C durante 4, 8 y 12 horas y 1, 3 y 7 días. En ambos casos la humedad relativa está próxima al 100%.

3.4.1.1 Curado en cámara húmeda

Para llevar a cabo el curado en cámara húmeda, como ya se ha mencionado, las probetas se recubren con film plástico para evitar posibles evaporaciones de agua que podrían causar retracción.

A continuación, en la Figura V.3.12 se presentan los resultados obtenidos de resistencias mecánicas de los morteros elaborados a partir de CCAO y CCAM, así como también se presentan los resultados obtenidos del mortero control, elaborado con hidróxido sódico y silicato de sodio comerciales.

En general, se observa un aumento de las resistencias mecánicas con el tiempo de curado, si bien se producen algunos resultados anómalos en los morteros elaborados con CCAM. Por regla general la resistencia de los morteros control es superior a los morteros elaborados con CCAO y CCAM.

Destacar que a los 180 días de curado, los morteros con CCA presentan una resistencia a flexión superior a 7 MPa y una resistencia a compresión superior a los 45 MPa.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

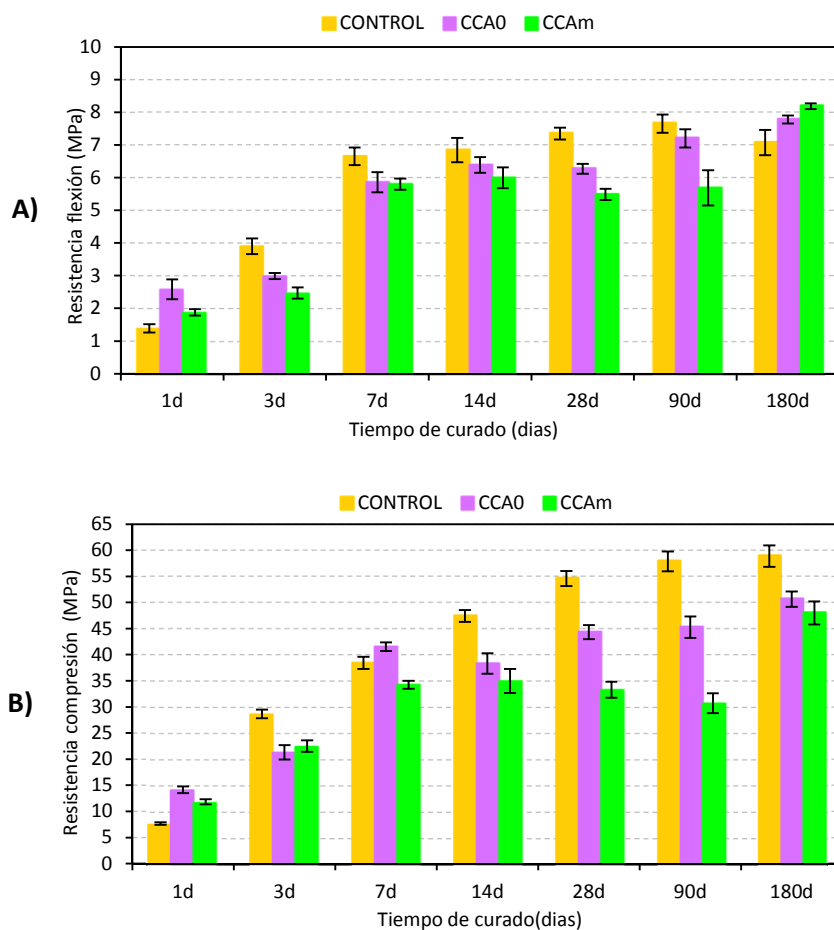


Figura V.3.12 – Variación de las resistencias mecánicas (MPa), A) a flexión y B) a compresión de los morteros elaborados a partir de CCAO, CCAM y morteros control en función del tiempo de curado en cámara húmeda a 20°C y HR 100%.

Los morteros elaborados con CCAO presentan mejores resultados de resistencia a compresión que los elaborados con CCAM, que además presentan una disminución de resistencia (al igual que ocurre a flexión) a 28 y 90 días.

3.4.1.2 Curado en baño térmico a 65°C

Una vez estudiada la evolución de las resistencias mecánicas a temperatura ambiente, se decidió estudiar la influencia que tendría un aumento de la temperatura de curado hasta los 65°C reduciendo el tiempo de curado hasta un máximo de 7 días. La Figura V.3.13

muestra los resultados de resistencias mecánicas del mortero control, y de los elaborados a partir de CCAO y CCAm en función del tiempo de curado.

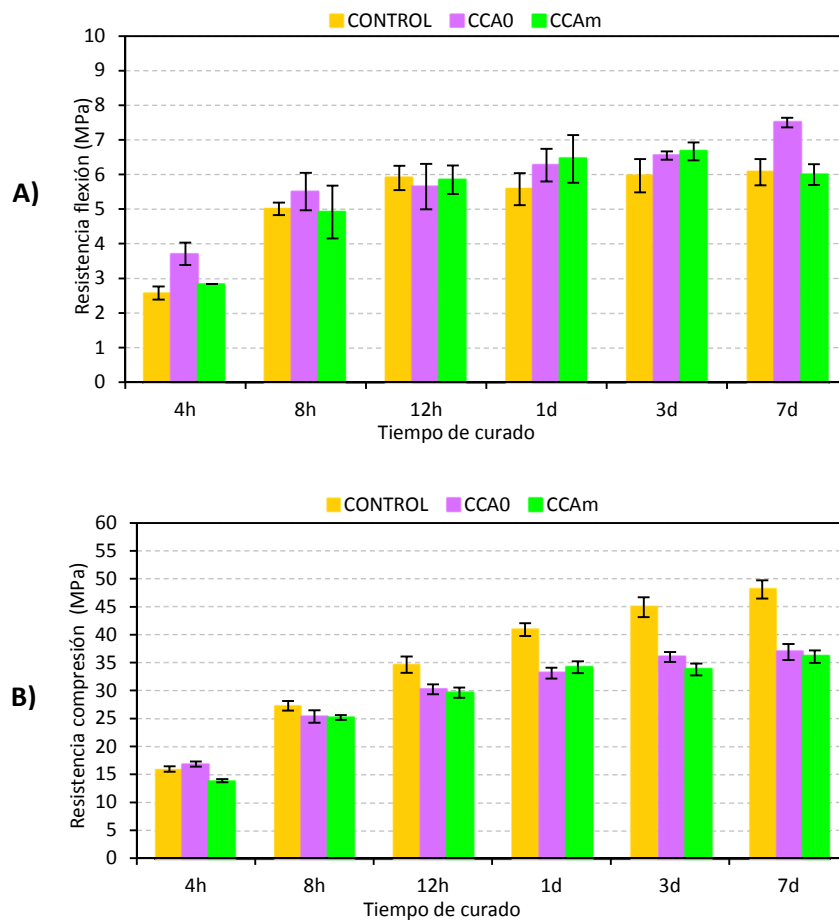


Figura V.3.13 –Variación de las resistencias mecánicas (MPa) A) a flexión y B) a compresión, de los morteros elaborados a partir de CCAO, CCAm y mortero control en función del tiempo de curado en baño térmico a 65°C.

En lo que a resistencias a flexión se refiere, en general, se observa que no existen diferencias significativas entre los tres tipos de morteros estudiados. Adicionalmente, se constata que a partir de las 8 horas de curado, la resistencia a flexión se estabiliza, no existiendo diferencias significativas con el tiempo de curado.

En las resistencias a compresión tampoco se observaron diferencias significativas entre los morteros elaborados con CCAO y CCAM, sin embargo en este caso, las resistencias de los morteros control fueron en general superiores a las de los morteros con CCA. Los resultados pusieron de manifiesto que a partir de un día de curado se produce una estabilización de la resistencia a compresión en los morteros elaborados con CCA, sin embargo, el mortero control siguió aumentando su resistencia con el tiempo hasta los 7 días de curado.

La experiencia realizada pone de manifiesto que tiempos de curado por debajo de las 4 horas facilitarían el desmoldado de las probetas, lo cual sería un hecho favorable a tener en cuenta la industria de la prefabricación.

Así pues, resulta importante elevar la temperatura de curado para obtener buenos resultados de resistencia a edades tempranas. La aplicación de un curado térmico durante varias horas tiene un efecto positivo en la ganancia de resistencia del material final, debido a la reacción producida entre la sílice y la alúmina con los iones alcalinos [4].

3.4.2 Reacción en recipiente termostatzado: T24h

El siguiente de los métodos utilizados es la preparación de la disolución activadora que consiste en realizar la mezcla CCA-NaOH en un recipiente termostatzado. Al tratarse de una reacción exotérmica, este tipo de recipiente mantiene durante largo tiempo una alta temperatura, que favorece la disolución de la sílice y la posterior formación del silicato sódico. Los morteros obtenidos se someten a dos tipos de curado: en cámara húmeda durante 1, 3, 7, 14, 28, 90, 180 y 360 días y en baño térmico a 65°C durante 4, 8 y 12 horas y 1, 3 y 7 días. En ambos casos la humedad relativa está próxima al 100%.

3.4.2.1 Curado en cámara húmeda

En la Figura V.3.14 se muestran los resultados de resistencias mecánicas del mortero control, y de los morteros elaborados a partir de la CCAO y la CCAM en función del tiempo de curado. Los resultados ponen de manifiesto en lo que a resistencia a flexión se refiere, que para tiempos de curado inferiores a 28 días la resistencia del mortero control es superior al resto de los morteros, para tiempos superiores no existen diferencias significativas entre los morteros estudiados.

El análisis de los datos de resistencia a compresión nos indica que para tiempos de curado inferiores a los 7 días, el mortero control supera a los morteros con CCA. Para tiempos superiores no existen diferencias significativas entre el mortero control y el mortero con CCAO, sin embargo el mortero con CCAM, presenta resistencias superiores a los otros dos. En general, también se observa tanto para resistencias a flexión como a compresión una estabilización de las mismas a partir de los 14 días de curado.

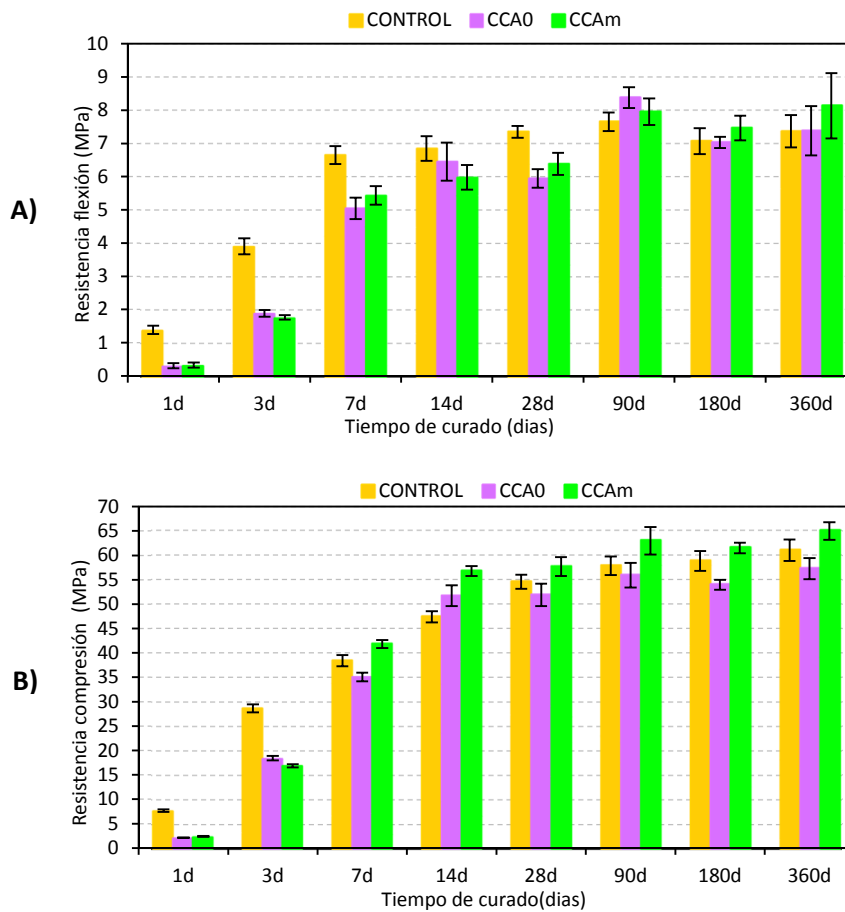


Figura V.3.14 – Resistencias mecánicas (MPa), A) a flexión y B) a compresión, de los morteros elaborados a partir de la CCAO, CCAM y mortero CONTROL en función del tiempo de curado en cámara húmeda.

3.4.2.2 Curado en baño térmico a 65°C

La Figura V.3.15 muestra los resultados de resistencias mecánicas del mortero control, y de los morteros elaborados a partir de la CCAO y la CCAM en función del tiempo de curado en baño térmico.

Se observa en los resultados a flexión, que para tiempos de curado inferiores a un día la resistencia del mortero control es superior a la de los morteros con CCA. Para tiempos de curado iguales o superiores a un día, las resistencias de los tres tipos de morteros estudiados se igualan, no existiendo diferencias significativas entre ellos.

A partir de un día de curado, las resistencias de todos los morteros se estabilizan, no existiendo un aumento de las mismas con el tiempo de curado, hecho que no ocurre con la resistencia a compresión donde, en general, se observa un aumento progresivo de la resistencia con el tiempo de curado.

La resistencia a compresión del mortero control para tiempos de curado iguales o inferiores a los 3 días fue superior a las de los morteros con CCAO y CCAM, no es hasta los 7 días de curado cuando las resistencias de los tres morteros se igualan.

Tanto en resultados de resistencias a flexión como a compresión no existen diferencias significativas entre los morteros con CCAO y CCAM.

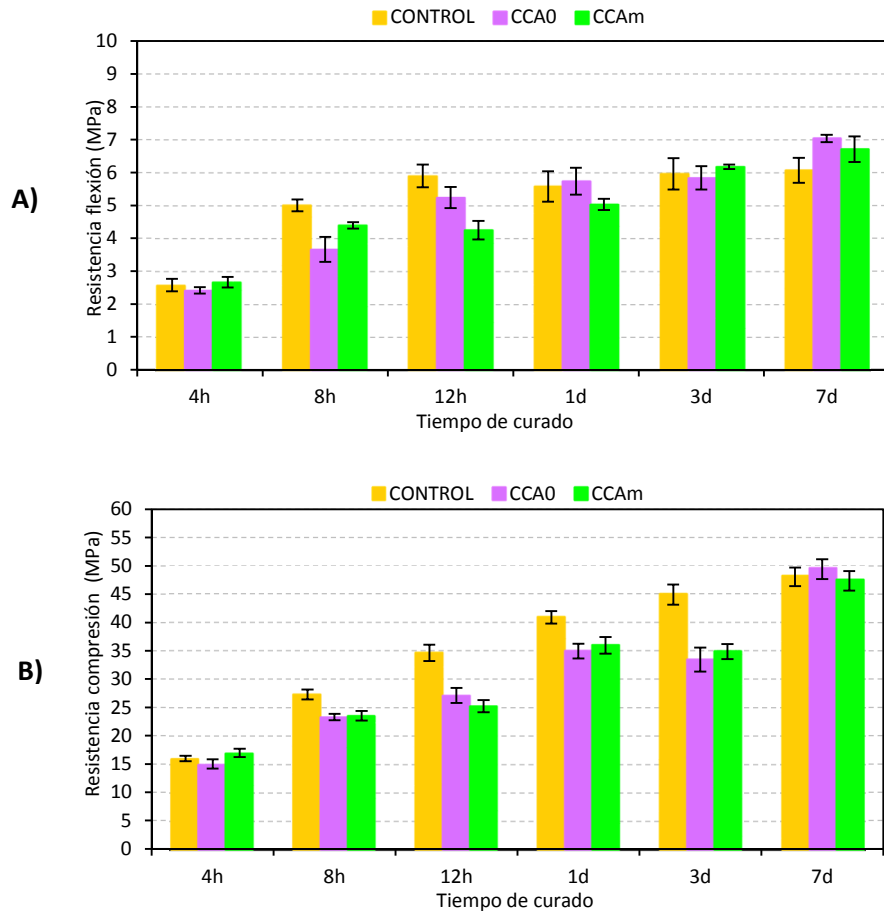


Figura V.3.15 – Variación de las resistencias mecánicas (MPa) A) a flexión y B) a compresión de los morteros elaborados a partir de la CCA0, CCAm y mortero control en función del tiempo de curado en baño térmico.

3.4.3 Comparación R60-T24h

En el presente apartado se va a realizar una comparación entre las resistencias a compresión de los morteros elaborados a partir de los dos tratamientos térmicos, estudiados anteriormente, a los que se somete la CCA para la formación del activador alcalino.

3.4.3.1 Curado en cámara húmeda

La Figura V.3.16 muestra una comparativa entre las resistencias a compresión de los morteros obtenidos a partir del R60 y del T24h aplicados a la CCAO y curados en cámara húmeda.

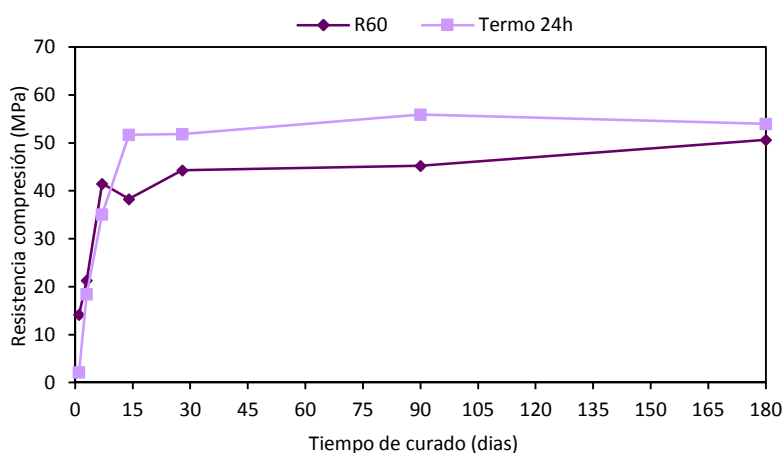


Figura V.3.16 –Variación de las resistencias mecánicas (MPa) a compresión de los morteros elaborados a partir del R60 y T24h de la CCAO en función del tiempo de curado en cámara húmeda.

Se observa que a tiempos cortos de curados ambos tratamientos presentan el mismo efecto en la resistencia a compresión. A medida que avanza el tiempo de curado, se confirma como más efectiva la preparación del activador alcalino con el recipiente termostatzado durante 24 horas, ya que los valores de resistencia a compresión son superiores. Este resultado resulta de sumo interés ya que el tratamiento en recipiente termostatzado, se trata de un tratamiento con menor coste económico y medioambiental, ya que aprovecha el calor de hidratación del NaOH y el posterior calor de reacción debido a la formación del silicato sódico, no siendo necesaria una fuente de calor externa.

Cabe destacar, que los valores de resistencia cuando se utiliza el recipiente termostatzado son muy estables con el tiempo, apenas se ve un incremento de la resistencia a partir de los 14 días, sin embargo, en el R60 si se ve un mayor incremento de la resistencia a compresión.

Si se observa la evolución de los morteros elaborados a partir de la CCAM (Figura V.3.17), se detecta también que los morteros elaborados a partir de CCAM en recipiente termostatzado presentan mayores resistencias que los elaborados a partir de reflujo durante 60 minutos.

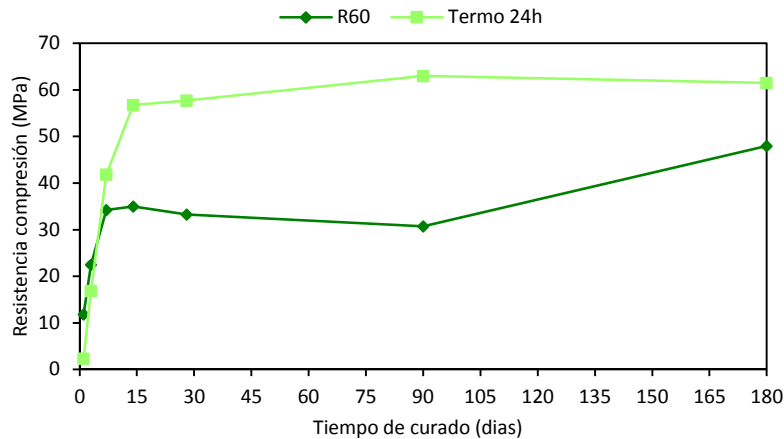


Figura V.3.17 – Variación de las resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros elaborados a partir del R60 y T24h de la CCAM en función del tiempo de curado en cámara húmeda.

3.4.3.2 Curado en baño térmico a 65°C

Cuando el curado se realiza en baño térmico los resultados son ligeramente diferentes. En la Figura V.3.18, se muestran los resultados de las resistencias mecánicas de los morteros elaborados a partir de la CCAO. Se puede observar que los resultados de resistencia a compresión van bastante parejos en los dos tratamientos, hasta los 3 días de curado. A partir de este punto, los resultados de resistencias obtenidos con el recipiente termostatzado son superiores a los obtenidos con R60.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

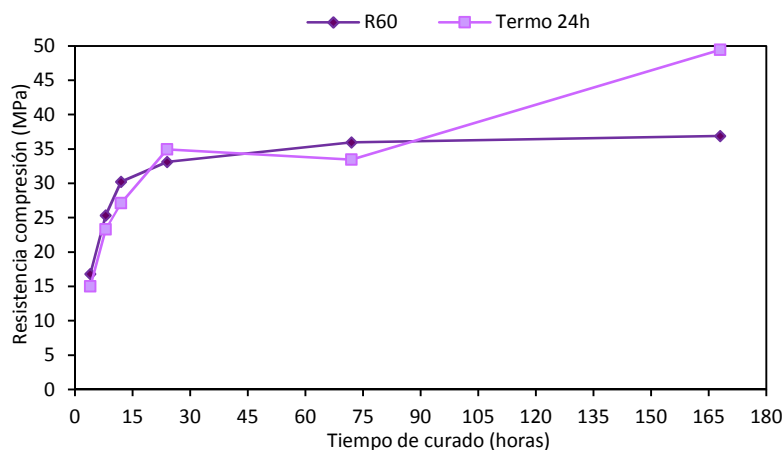


Figura V.3.18 – Variación de las resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros elaborados a partir del R60 y T24h de la CCAO en función del tiempo de curado en baño térmico.

Lo mismo ocurre cuando se trata de la CCAm (Figura V.3.19), la evolución de resistencias es la misma hasta los 3 días de curado, a partir de los cuales el tratamiento en el recipiente termostatzado presenta mayores resistencias.

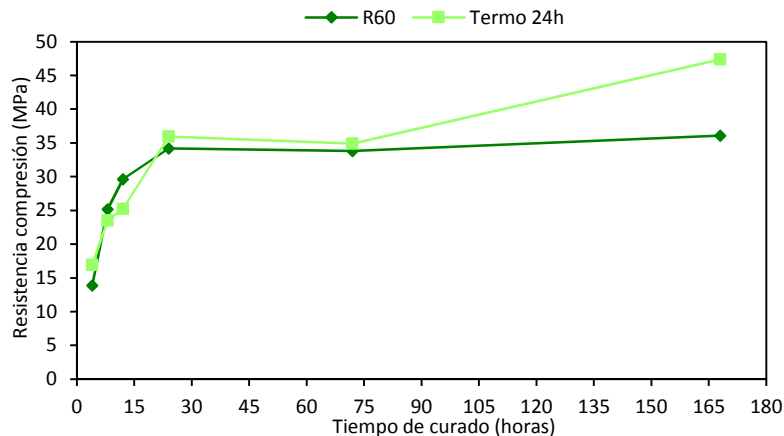


Figura V.3.19 – Variación de las resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros elaborados a partir del R60 y T24h de la CCAm en función del tiempo de curado en baño térmico.

3.4.4 Disolución en baño térmico a 65°C durante 24 horas: 65°C-24h

A continuación, se presentan los resultados de resistencias mecánicas de los morteros de activación alcalina elaborados a partir de un tratamiento en baño a 65°C durante 24 horas de la CCA, para la obtención del activador alcalino.

Para ello, al igual que en los casos anteriores se han utilizado tanto la CCAO como la CCAM. Así mismo, se presentan los resultados del mortero control para las edades de estudio, elaborado a partir de silicato e hidróxido de sodio comercial.

En este caso, a diferencia de los dos primeros tratamientos, el curado solamente se ha estudiado en cámara húmeda hasta los 28 días.

En la Figura V.3.20, se muestran los resultados de resistencias mecánicas de los morteros elaborados a partir de CCA en comparación con la resistencia del mortero control en función del tiempo de curado en cámara húmeda.

En general, no se observan diferencias significativas entre los morteros con CCAO y CCAM, y tampoco una evolución de la resistencia entre los dos tiempos de curado estudiados. La resistencia a compresión del mortero control si sufre un aumento significativo entre 7 y 28 días de curado, superando a los morteros con CCA para este tiempo de curado.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

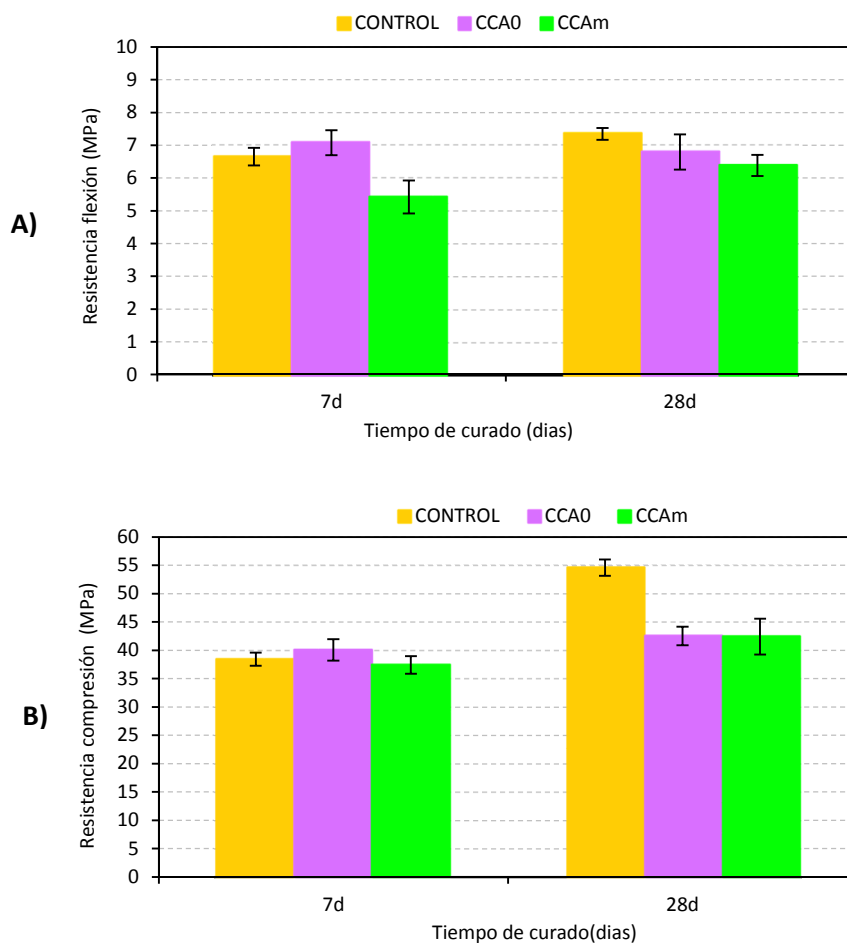


Figura V.3.20 - Resistencias mecánicas (MPa) A) a flexión y B) a compresión del mortero control y de los morteros elaborados a partir de la CCAO y CCAm (65°C-24h) en función del tiempo de curado en cámara húmeda

3.4.5 Disolución a temperatura ambiente durante 28 días: T. Amb-28d

El último de los tratamientos estudiados para la preparación del activador alcalino, consistió en mantener las mezclas CCA-NaOH-H₂O a temperatura ambiente durante 28 días.

Para evitar la influencia del calor desprendido en la hidratación del NaOH, previamente se preparó la disolución de NaOH, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se mezcló con la CCA.

Una vez preparado el activador alcalino, de la forma explicada anteriormente, se procedió al amasado y preparación de las probetas.

El curado de estos morteros, al igual que en el caso anterior, se realiza en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

En la Figura V.3.21 se muestran los resultados de resistencias a compresión de los morteros elaborados a partir de CCA mediante el tratamiento descrito anteriormente.

Los resultados ponen de manifiesto un aumento de la resistencia con el tiempo de curado para todos los morteros, presentando las mayores resistencias en todos los casos el mortero de control.

Los morteros con CCAm presentan mayores valores que los fabricados con CCAO en todos los casos, lo que podría explicarse teniendo en cuenta que en la reactividad del NaOH con la CCA, la granulometría de la misma es un factor importante, no siéndolo tanto cuando la reacción se produce a temperaturas más elevadas como hemos podido comprobar en otras experiencias.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros

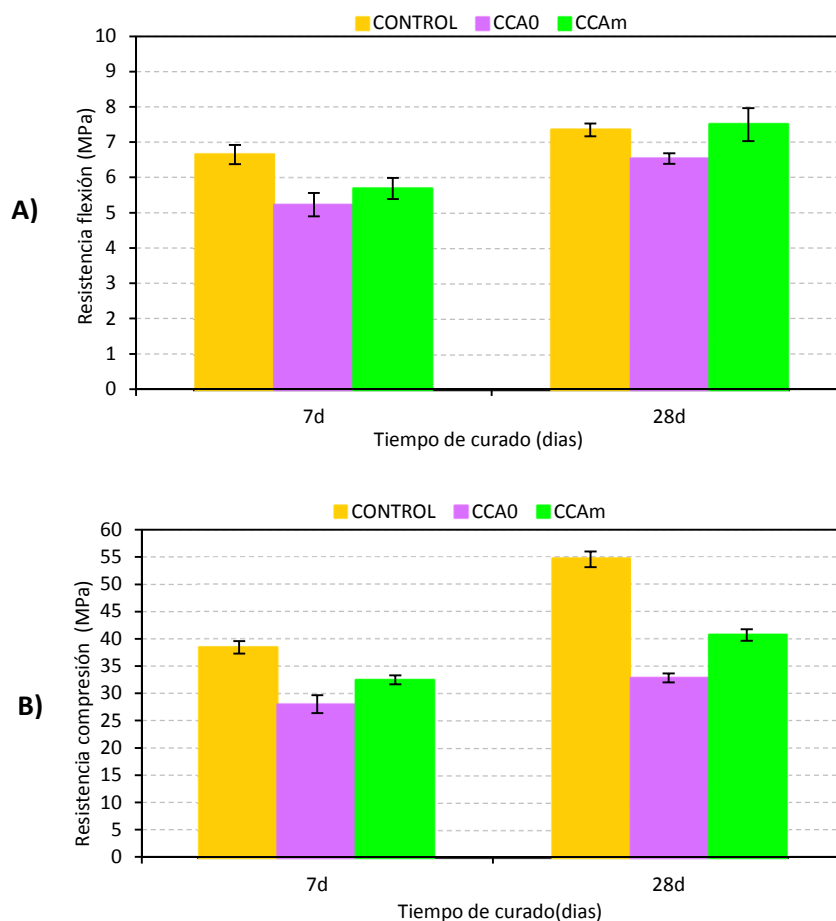


Figura V.3.21 – Variación de las resistencias mecánicas (MPa) A) a flexión y B) a compresión del mortero control y de los morteros elaborados a partir de la CCA0 y CCAm (T. Amb-28d) en función del tiempo de curado en cámara húmeda

3.4.6 Comparación de resistencias entre los cuatro tratamientos estudiados

A continuación, se va a llevar a cabo una comparación de resistencias a compresión de todos los morteros elaborados a partir de los cuatro tratamientos térmicos mencionados en los puntos 4.4.1, 4.4.2, 4.4.4 y 4.4.5 del presente apartado para la CCA0 y la CCAm considerando como tiempo de curado 28 días y un curado en cámara húmeda a 20°C.

En la figura V.3.22 se muestran los valores de resistencias a compresión para los morteros elaborados con CCA0 y CCAm a partir de los cuatro tratamientos descritos anteriormente.

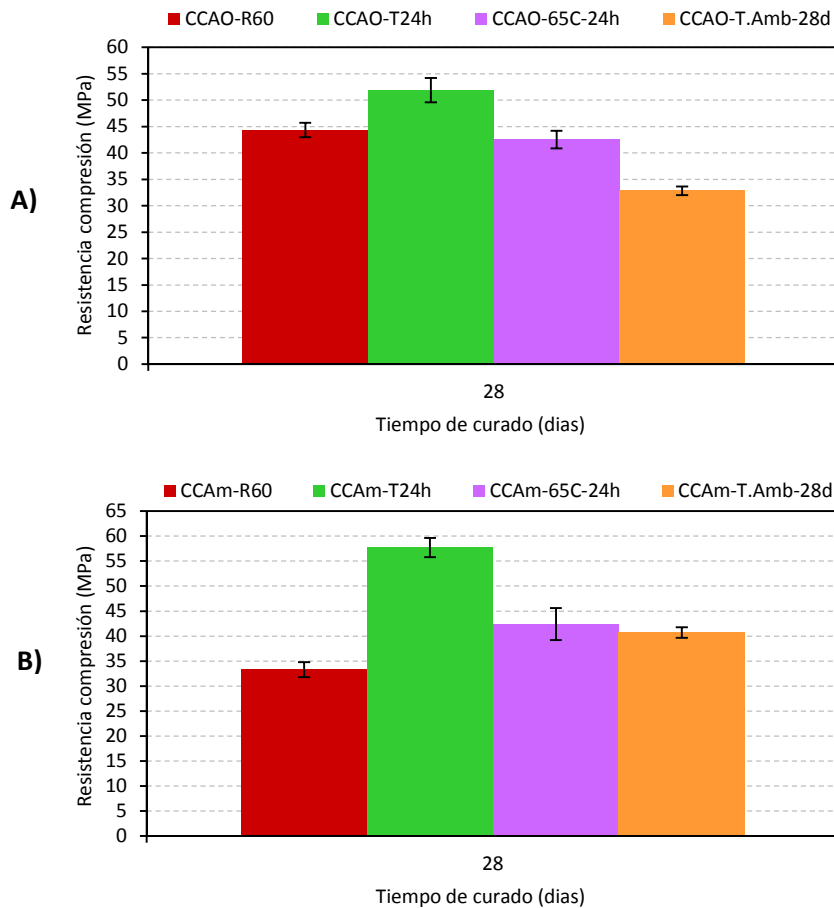


Figura V.3.22 – Estudio comparativo de resistencias a compresión de morteros elaborados con A) CCAO y B) CCAm, a partir de: R60, T24h, 65C-24h y T. Amb-28d, curados a temperatura ambiente durante 28 días

Los datos obtenidos ponen de manifiesto que los mejores resultados se consiguen realizando la reacción para la obtención del activador alcalino en un recipiente termostatzado, que como indicábamos anteriormente supondría un menor coste económico y medioambiental, ya que no sería necesario ningún aporte energético para el desarrollo de la reacción química. La tendencia observada para la CCAm es similar a la CCAO, si bien el valor obtenido para los morteros con CCAm fue superior al de los morteros con CCAO (aproximadamente unos 5 MPa). Sin embargo, esta pequeña diferencia, quizás en determinadas aplicaciones, no justificaría el uso de CCAm ya que la molienda de la CCA supondría un incremento del coste económico.

3.5 Conclusiones

La trabajabilidad de los morteros control es netamente superior en todos los casos a la de los morteros con CCA, sin embargo la menor trabajabilidad de los morteros con CCA no impide un correcto amasado de los mismos y una posterior compactación de las probetas.

Los datos obtenidos ponen de manifiesto de forma general, que los mejores resultados de los cuatro tratamientos térmicos estudiados para la obtención del activador alcalino, teniendo en cuenta aspectos técnicos y económicos, se consiguen realizando la reacción en un recipiente termostatzado, que supondría un menor coste económico y medioambiental, a la vez que unas buenas propiedades mecánicas. La tendencia observada para la CCAm es similar a la CCAO, si bien el valor obtenido para los morteros con CCAm fue superior al de los morteros con CCAO. Sin embargo, la pequeña diferencia no justificaría el uso de CCAm ya que la molienda de la CCA supondría un incremento del coste económico.

Los estudios realizados han demostrado que para una misma edad y temperatura de curado (24 horas y 65°C), se obtienen valores de resistencias mecánicas elevados independientemente del tipo de tratamiento térmico utilizado para la elaboración del activador alcalino. Así mismo, en todos los casos se consiguen aumentos de resistencia con el tiempo de exposición para los tratamientos térmicos estudiados, si bien estas variaciones dependen del tipo de tratamiento térmico.

También se constata un aumento de la resistencia con el tiempo de curado, si bien dependiendo del tipo de tratamiento térmico para la obtención del activador alcalino, los incrementos de resistencia presentaron diferencias significativas. Es relevante resaltar que los curados a temperatura ambiente durante 28 días en cámara húmeda (20°C y HR 100%) superaron los 30MPa para todos los tratamientos térmicos estudiados para la obtención del activador alcalino, situándose el valor máximo por encima de los 55 MPa, para el caso del tratamiento térmico óptimo, que consistió en la realización de la reacción de síntesis del activador alcalino en un recipiente termostatzado.

Respecto a la influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en la resistencia mecánica de morteros de activación alcalina, se ha encontrado que para el tratamiento de reflujo durante 60 minutos, al aumentar el contenido de CCA y por lo tanto la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, disminuye



la resistencia mecánica. Cuando dicho aumento de CCAO es del 20% la resistencia del mortero aumenta. Si por el contrario se disminuye la cantidad de CCA y por lo tanto la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ disminuye, también lo hace la resistencia mecánica. En el caso de que la concentración de Na disminuya y por lo tanto la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ aumente, se produce un descenso en la resistencia mecánica, mientras que si se aumenta la concentración de Na, la resistencia mecánica aumenta. Si el activador alcalino se forma a partir de un tratamiento a temperatura ambiente de la CCA, y aumentamos la cantidad de ésta, la resistencia mecánica aumenta.

3.6 Referencias bibliográficas

- [1] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Minerals Engineering*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, Nov. 2007.
- [2] John L. Provis, Grant C. Lukey, and Jannie S. J. van Deventer, "Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 12, pp. 3075–3085, 2005.
- [3] J. M. Mejía, R. Mejía de Gutiérrez, and F. Puertas, "Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente," *Materiales de Construcción*, vol. 63, no. 311, pp. 361–375, 2013.
- [4] A. S. de Vargas, D. C. C. Dal Molin, A. C. F. Vilela, F. J. da Silva, B. Pavão, and H. Veit, "The effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers," *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, no. 6, pp. 653–660, Jul. 2011.
- [5] A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, and K. Pimraksa, "Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 1, pp. 44–50, Agosto 2009.
- [6] N. Bouzón, J. Payá, M. V. Borrachero, L. Soriano, M. M. Tashima, and J. Monzó, "Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders," *Materials Letters*, vol. 115, pp. 72–74, Enero 2014.
- [7] W. K. Part, M. Ramli, and C. B. Cheah, "An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products," *Construction and Building Materials*, vol. 77, pp. 370–395, Feb. 2015.

- [8] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *J Mater Sci*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, May 2007.
- [9] P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, W. Chalee, and U. Rattanasak, "Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers," *Waste Management*, vol. 29, no. 2, pp. 539–543, Feb. 2009.
- [10] G. Görhan and G. Kürklü, "The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures," *Composites Part B: Engineering*, vol. 58, pp. 371–377, Mar. 2014.
- [11] J. J. Trochez, R. Mejía de Gutiérrez, J. Rivera, and S. A. Bernal, "Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios," *Materiales de Construcción*, vol. 65, no. 317, Mar. 2015.
- [12] M. M. Tashima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2012.
- [13] J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu, and G. Zhang, "Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites," *Cement and Concrete Composites*, vol. 37, pp. 108–118, Mar. 2013.
- [14] M. C. Bignozzi, S. Manzi, M. E. Natali, W. D. A. Rickard, and A. van Riessen, "Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio," *Construction and Building Materials*, vol. 69, pp. 262–270, Oct. 2014.
- [15] Chai Jaturapitakkul and Raungrut Cheerarot, "Development of bottom ash as pozzolanic material," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 15, no. 1, pp. 48–53, 2003.
- [16] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1315–1322, Jul. 2008.
- [17] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, Jul. 2011.
- [18] P. Rovnaník, "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 7, pp. 1176–1183, Jul. 2010.



- [19] J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, and G. C. Lukey, "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers," *Chemical Engineering Journal*, vol. 89, no. 1–3, pp. 63–73, Oct. 2002.

4_CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE UTILIZANDO COMO PRECURSOR EL CATALIZADOR GASTADO DE CRAQUEO CATALÍTICO (FCC). ESTUDIO EN PASTAS

Una vez se ha estudiado que sometiendo a la mezcla formada por NaOH, H₂O y CCA a diferentes tratamientos térmicos, se consigue la disolución de la sílice y por consiguiente se consigue la formación de silicato de sodio, que puede sustituir al silicato comercial, se continúa con la elaboración de los conglomerantes activados alcalinamente.

Cabe destacar, que al utilizar como solución alcalina una disolución de un hidróxido, en este caso de NaOH, se pueden formar, al menos parcialmente, productos zeolíticos cristalinos [1], junto con el gel amorfo que se forma a partir de la disolución de silicato de sodio formada.

Como ya se ha mencionado, para la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente son necesarios dos componentes fundamentales [2]–[7]: un activador alcalino y una materia prima o material silicoaluminoso que será el material a activar.

Se ha estudiado una amplia variedad de materiales silicoaluminosos de mineralogía, microestructura y composición diferentes como materia prima para la síntesis de geopolímeros. En general se logran buenos resultados de resistencias mecánicas si se trata de materiales amorfos o con alto contenido de material amorfo[8].

Las tres materias primas más comúnmente utilizadas en la geopolimerización son las escorias, las arcillas calcinadas y las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón, así como una combinación de las mismas [9]–[11]. Cada una de ellas ha sido ampliamente utilizada como material cementicio suplementario en los sistemas de

cemento Portland [10–12], igualando e incluso mejorando las prestaciones de morteros y hormigones elaborados exclusivamente con cemento Portland.

En los últimos años, además de los materiales citados anteriormente como materia prima necesaria para que se produzca el proceso de geopolimerización, numerosos grupos de investigación, y en concreto el Grupo de Química de los Materiales al que pertenece la presente investigación, han desarrollado conglomerantes activados alcalinamente a partir de residuos de distintos orígenes, como son: cerámicos[15]–[20], cemento hidratado carbonatado [21], residuos procedentes de la industria del vidrio [22], residuos agrícolas [21–23], así como de residuos procedentes de la industria petroquímica, concretamente el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) [24–26], principal material empleado en el presente trabajo.

La novedad que aporta este trabajo es que en la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente se reutilizan dos tipos de residuos: la ceniza de cáscara de arroz como parte del activador alcalino, y el catalizador gastado de craqueo catalítico como materia prima a activar.

4.1 Proceso de elaboración de las pastas. Condiciones y tiempos de curado

Las pastas se han elaborado únicamente con la ceniza de cáscara de arroz molida (CCAm) como fuente de sílice necesaria para la formación del activador alcalino, debido a que se ha demostrado mediante ensayos mecánicos previos [29], que tanto los morteros elaborados con CCAO como con CCAm presentan comportamientos mecánicos similares. Debido a este motivo, se ha optado por la elaboración de pastas solamente con una de las cenizas de cáscara de arroz.

Se han fabricado conglomerantes activados alcalinamente utilizando el silicato de sodio comercial (que se denominarán CONTROL) para realizar una comparación, tanto microestructural como de resistencia mecánica, con los conglomerantes fabricados a partir de ceniza de cáscara de arroz como parte del activador alcalino. Ambos conglomerantes utilizarán el mismo residuo como materia prima, el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC).



La dosificación empleada para la elaboración de ambos sistemas geopoliméricos ha sido la descrita en el Capítulo V_2.

Para la elaboración de los conglomerantes activados alcalinamente en donde el activador alcalino consiste en la mezcla de CCA, NaOH y H₂O, se han elegido dos tratamientos de los descritos en el Capítulo V_2. Estos tratamientos son el de reflujo de la mezcla durante 60 minutos y el de conservación en termo durante 24 horas.

Se ha elegido el reflujo de 60 minutos, denominado R60, ya que con este tiempo de reflujo se consiguen valores elevados de sílice disuelta y no se producen procesos de gelificación, al mismo tiempo que se alcanzan buenas prestaciones en morteros aplicando este tratamiento. Y en segundo lugar, se ha decidido elegir el recipiente termostatizado durante 24 horas y sin agitación, definido como T24h, ya que resultados mecánicos anteriores en morteros activados alcalinamente demuestran que con más tiempo en el recipiente termostatizado no se mejoran las prestaciones mecánicas y un menor tiempo no sería suficiente. Este último tratamiento sería además el más económico al que se podría someter la mezcla ya que no se necesita aporte de calor ni agitación constante.

De acuerdo a lo anterior, se observa que estos dos tratamientos representan los dos extremos debido a que en el primero de ellos se necesitaría un aporte de calor externo y un proceso de agitación constante y sin embargo, para el segundo se aprovecharía el calor de reacción resultante de la mezcla de NaOH y H₂O para que se produjese la disolución de la sílice.

Una vez se ha obtenido el activador alcalino por medio de los dos tratamientos descritos y su temperatura haya disminuido a la del ambiente, se añade el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) para la fabricación de la pasta. A modo de comparación, siempre se prepara una mezcla control usando para la preparación de la disolución activadora una mezcla de NaOH/Na₂SiO₃ en la misma dosificación anterior (ver tabla V.4.1) Posteriormente a la homogeneización, las pastas se someten a dos tipos diferentes de curado: en cámara húmeda (20±2°C y 90±2 % de humedad relativa) durante 3, 7, 28 y 90 días de curado y a 65°C en baño térmico (Humedad relativa > 95%) durante 1, 3 y 7 días (tabla V.4.2).

Cuando se han superado los diferentes tiempos de curado, se procede a evaluar el proceso de geopolimerización de los conglomerantes activados alcalinamente mediante

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

distintas técnicas: medida del pH y la conductividad, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica.

En las tablas V.4.1 y V.4.2, se muestra la dosificación empleada para ambos tipos de pastas y un resumen de los diferentes tratamientos y curados de las pastas

SiO ₂ /Na ₂ O (molal)	[Na ⁺] (molal)	Agua/FCC
1,17	7,5	0,6

Tabla V.4.1 – Dosificación empleada para las pastas

Tratamiento para la preparación de disolución activadora en pastas	Curado de las pastas control y pastas con CCAm	Tiempo de curado de pastas control y con CCAm
Reflujo 60min (R60)	Cámara húmeda	3, 7, 28 y 90 días
Recipiente termostatzado (T24h)	Baño térmico 65°C	1, 3 y 7 días

Tabla V.4.2 – Resumen de los distintos tratamientos empleados para la elaboración de la disolución activadora, tipo y días de curado de las pastas.

4.2 Medidas de pH y conductividad eléctrica

Las medidas de pH y conductividad eléctrica en suspensión acuosa de los conglomerantes activados alcalinamente han sido utilizadas con el objetivo de evaluar el avance del proceso de geopolimerización.

El ensayo consiste en medir la evolución de los valores de pH y conductividad eléctrica en suspensión acuosa en función del tiempo de curado. El proceso de preparación de las muestras para la correcta toma de datos se detalla en el Capítulo IV_ Metodología Experimental. Punto 2.9 Conductividad eléctrica y pH.

4.2.1 Curado de las pastas en cámara húmeda

El curado en cámara húmeda se ha realizado durante 3, 7, 28 y 90 días. Una vez transcurrido este tiempo se han realizado las medidas. Además se ha medido el pH y la conductividad eléctrica de la pasta inmediatamente después a la homogenización de la mezcla (t=0horas). En la Tabla V.4.3 se muestran los datos obtenidos para las pastas activadas y curadas en cámara húmeda.

Tiempo (días)	CONTROL		R60		T24h	
	pH	Cond. (mS/cm)	pH	Cond. (mS/cm)	pH	Cond. (mS/cm)
0	12,79	24,2	12,82	24,3	13,09	34,9
3	12,36	12,17	12,22	10,71	12,6	12,43
7	11,71	7,99	11,89	6,99	12,1	11,81
28	11,72	6,42	11,62	5,03	12,12	9,61
90	11,90	5,16	11,53	4,19	12,38	8,01

Tabla V.4.3 – Valores de pH y conductividad eléctrica para las pastas curadas en cámara húmeda.

Observando estos datos, se puede afirmar que tanto los valores de pH como de conductividad eléctrica van disminuyendo con el tiempo de curado. Este comportamiento es lógico, puesto que a medida que avanza el proceso de geopolimerización, disminuye la cantidad de iones OH^- , Na^+ , Si^{4+} presentes en la disolución, ya que se combinan químicamente en la matriz geopolimérica [30]. Estos iones influyen directamente en las medidas de pH y conductividad eléctrica de las suspensiones de las matrices conglomerantes. Para la pasta CONTROL y T24h se percibe estabilización o ligero aumento de pH a partir de los 28 días.

Así mismo, se puede observar que tanto los valores de pH como los de conductividad eléctrica, para la pasta T24h son ligeramente superiores a los de la pasta CONTROL y la pasta R60. Esto podría ser debido a que la velocidad del proceso de geopolimerización es menor para la pasta T24h, por lo que habría mayor presencia de iones en disolución.

Para obtener una mejor interpretación de los datos, éstos se han analizado en términos relativos, haciendo uso de las siguientes expresiones:

$$[\text{OH}^-]_i / [\text{OH}^-]_0$$

$$\text{Cond}_i / \text{Cond}_0$$

Estos índices representarán los valores de la concentración de OH^- y la conductividad eléctrica para un tiempo determinado respecto al valor obtenido inmediatamente después de la homogeneización de la pasta ($t=0$ horas).

La Figura V.4.1 y Figura V.4.2 representan los índices obtenidos para las pastas curadas en cámara húmeda. Respecto al índice obtenido a través de los datos de pH se observa que para las tres pastas el consumo relativo de grupos hidroxilo es similar, variando los

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

valores relativos a 90 días de 0,05 a 0,19. De las tres pastas, la pasta R60 es la que menor índice tiene, lo que indicaría un mayor consumo de OH en la reacción de geopolimerización. Sin embargo, para la pasta R60 podría existir una tendencia a consumir cantidades crecientes de OH⁻ puesto que el consumo relativo es mayor.

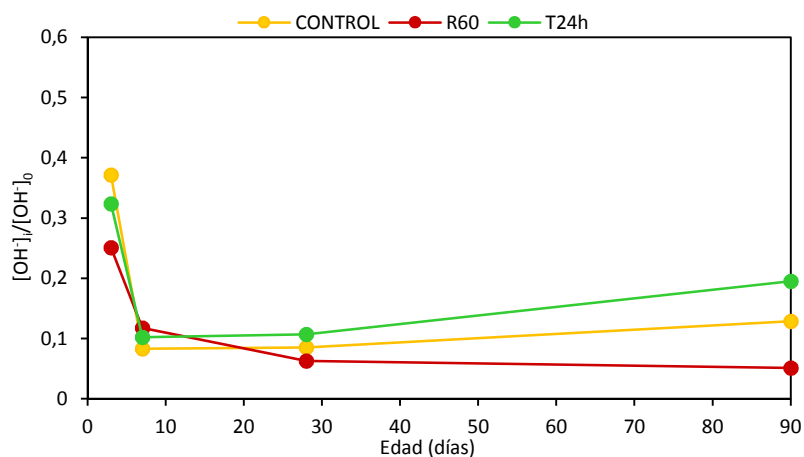


Figura V.4.1 – Valores relativos de pH para las pastas curadas en cámara húmeda.

Para los valores obtenidos a partir de la conductividad eléctrica (ver Figura V.4.2), las muestras CONTROL y T24h presentan valores similares en prácticamente todos los tiempos de curado. Todas las muestras presentan una misma tendencia, es decir, todas las relaciones disminuyen y convergen a valores situados entre 0,17-0,23, pero nuevamente la muestra que presenta los valores relativos más pequeños y por tanto parece que tiene una mayor reactividad, es la muestra donde la disolución activadora se ha preparado con un reflujo de la mezcla CCA/NaOH durante 60 min.

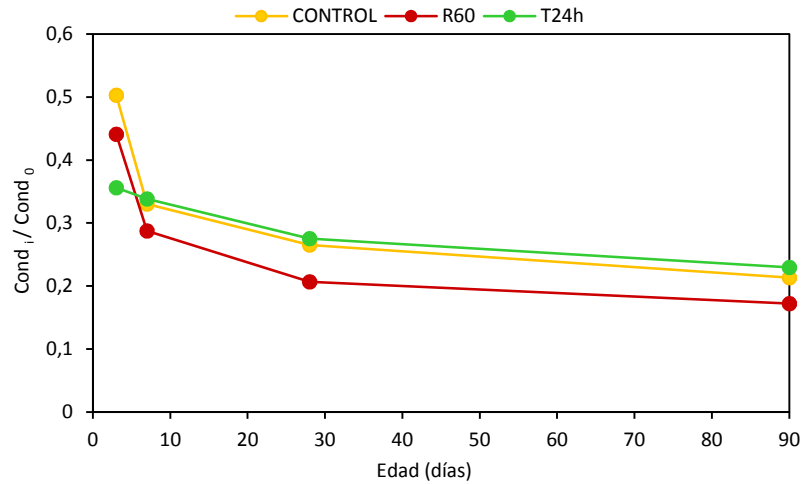


Figura V.4.2 – Valores relativos de conductividad eléctrica para las pastas curadas en cámara húmeda.

4.2.2 Curado de las pastas en baño térmico a 65°C

En este caso, el curado de las pastas ha sido en baño térmico a 65°C durante 1, 3 y 7 días. El valor de pH y conductividad eléctrica obtenido a t=0 horas es el mismo que en el caso anterior. En la Tabla V.4.4 se muestran los datos experimentales obtenidos.

Tiempo (días)	CONTROL		R60		T24h	
	pH	Cond.(mS/cm)	pH	Cond.(mS/cm)	pH	Cond.(mS/cm)
0	12,79	24,2	12,82	24,3	13,09	34,9
1	12,35	5,52	11,66	4,32	12,26	7,34
3	11,84	4,87	11,7	4,48	11,82	6,52
7	11,93	4,38	11,71	4,76	11,8	6,61

Tabla V.4.4 – Valores de pH y conductividad eléctrica para las pastas curadas en baño térmico a 65°C.

Para el curado a 65°C, tanto los valores de pH como los de conductividad eléctrica disminuyen con el tiempo de curado. En el caso de los valores de conductividad eléctrica, este descenso es más pronunciado que cuando el curado se realiza en cámara húmeda, debido a que la reacción de geopolimerización, a causa de las altas temperaturas, se produce más rápidamente, [31] consumiendo a mayor velocidad los iones presentes en la disolución. Cabe destacar, que las medidas de conductividad eléctrica presentan mayor sensibilidad que las medidas de pH[28].

Los valores de conductividad eléctrica en las pastas CONTROL y R60 son muy similares, mientras que en la pasta T24h son ligeramente superiores, al igual que ocurría cuando se realiza el curado en cámara húmeda.

En la Figura V.4.3 y Figura V.4.4 se muestran los índices obtenidos para las distintas pastas curadas a 65°C. Las pastas CONTROL y T24h siguen una misma tendencia. Sin embargo, para la pasta R60 el consumo relativo se mantiene constante a lo largo del tiempo. Se podría deducir que la pasta R60 es más reactiva ya que con un solo día de curado, se alcanzan valores de consumo relativo de iones OH⁻ similares a los obtenidos a 90 días para las demás pastas. Los índices finales de las tres muestras se encuentran entre 0,05 y 0,13.

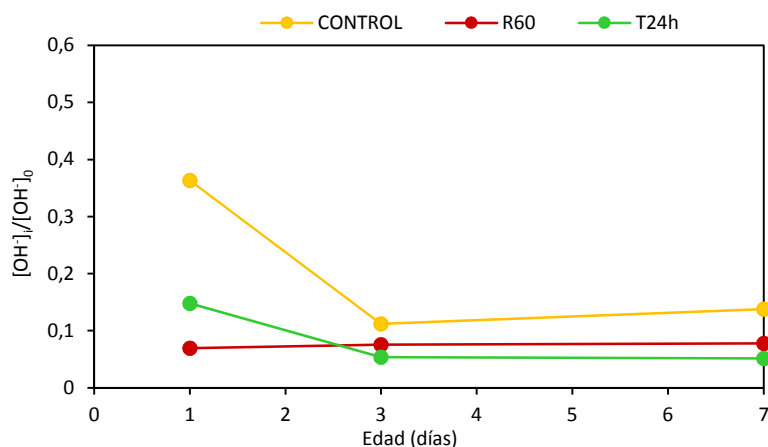


Figura V.4.3 – Valores relativos de pH para las pastas curadas en baño térmico a 65°C

En cuanto a los valores de conductividad (ver Figura V.4.4), se puede observar que las tres muestras presentan prácticamente los mismos valores relativos, llegando a valores finales de conductividad de 0,19. Esto podría ser debido a que la reacción de geopolimerización se produce durante las primeras 24 horas. Transcurrido este tiempo, las pequeñas variaciones en los valores de pH y conductividad eléctrica podrían indicar que se producen reorganizaciones en la microestructura de la pasta [27].

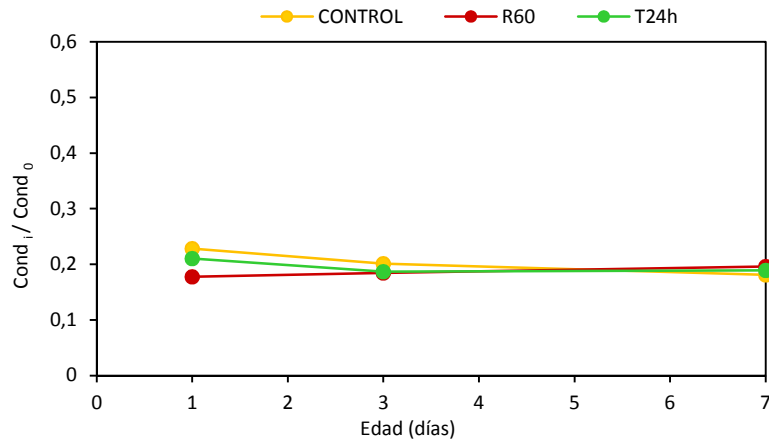


Figura V.4.4 – Valores relativos de conductividad eléctrica para las pastas curadas en baño térmico a 65°C

4.3 Análisis termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico se ha utilizado para analizar el avance del proceso de geopolimerización de las pastas activadas alcalinamente. Esta técnica puede ser útil para observar si varían y/o aumentan los productos de la reacción de geopolimerización al aumentar la edad de curado.

En la Figura V.4.5, se muestran unos ejemplos de las curvas TG y DTG correspondientes a las diferentes pastas curadas en cámara húmeda durante 90 días y en baño a 65°C durante 7 días. Independientemente del tiempo y tipo de curado, en el termograma se apreciará una pérdida de masa entre 100 y 200°C que se atribuye a compuestos de reacción tipo gel N-A-S-H. Este cambio de masa es debida a la pérdida de las moléculas de agua y/o grupos OH- que provienen de los productos que se forman en el proceso de geopolimerización [20], [28].

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

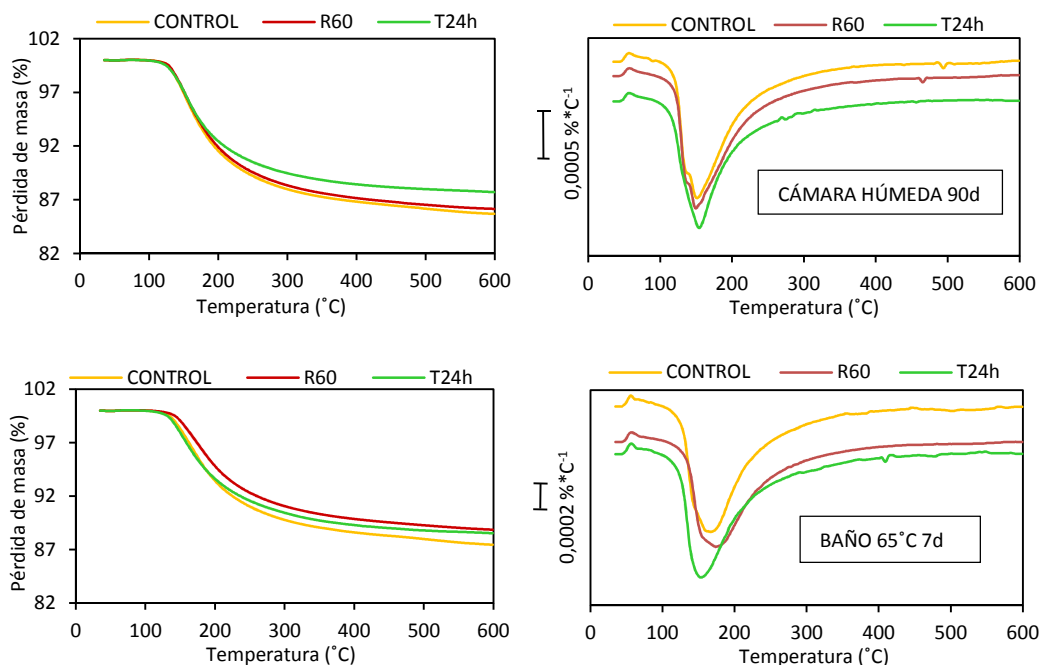


Figura V.4.5 – Curvas TG y DTG de las pastas curadas en cámara húmeda durante 90 días y curadas en baño a 65°C durante 7 días.

4.3.1 Curado en cámara húmeda

A continuación, en la Figura V.4.6 se muestran las curvas DTG correspondientes a cada tipo de pasta y su evolución con el tiempo de curado.

Cabe destacar, que con el tiempo de curado se produce un ensanchamiento del pico de la curva DTG situado entre 100 y 200°C para las tres pastas, de manera que en algunos casos se observa un hombro a temperaturas entre 100-130°C y un segundo pico centrado alrededor de 150°C, quizás debido a los distintos tipos de geles N-A-S-H formados y a su evolución con el tiempo. Este desdoblamiento del pico DTG, no se observa en el caso de las pastas donde el activador alcalino se ha preparado en baño a 65°C, lo que estaría de acuerdo con una menor reactividad y por tanto con los datos obtenidos en el ensayo de conductividad y pH.

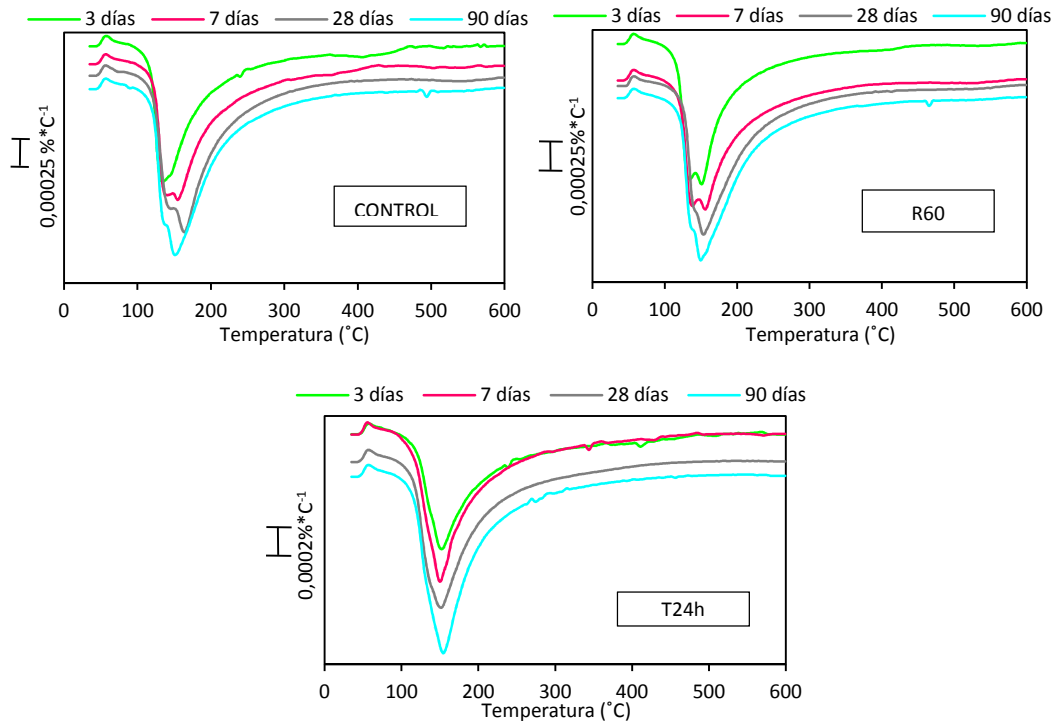


Figura V.4.6 – Curvas DTG correspondientes a la pasta CONTROL, R60 y T24h en función del tiempo de curado en cámara húmeda.

En la Tabla V.4.5 se muestran los valores de pérdida de masa total (%) (35-600°C) obtenidos para las distintas pastas y los distintos tiempos de curado en cámara húmeda.

Tiempo (días)	CONTROL	R60	T24h
3	11,38	11,39	9,38
7	12,23	11,46	10,53
28	13,68	12,79	11,00
90	14,30	13,82	12,28

Tabla V.4.5 – Pérdida de masa total (%) para los conglomerantes activados alcalinamente curados en cámara húmeda.

De acuerdo a los datos mostrados en la tabla, se observa que a medida que aumenta el tiempo de curado los valores de pérdida de masa van aumentando, lo cual indica la formación progresiva de gel geopolimérico [20]. Este hecho explica el ensanchamiento de las curvas DTG de las pastas con el tiempo de curado.

Se puede observar que la pasta control es la que mayores pérdidas de masa presenta para cualquier edad, seguida de la pasta R60. La pasta T24h presenta valores de pérdida de masa menores para cualquier edad de curado, lo que se atribuiría a una menor cantidad de productos de reacción. Este hecho está en consonancia con los resultados obtenidos en el apartado 4.2.1 del presente capítulo, en el cual los valores de pH y conductividad de la pasta T24h eran mayores a los de las demás pastas.

4.3.2 Curado en baño térmico a 65°C

A continuación, en la Figura V.4.7 aparecen representadas las curvas DTG de la pasta CONTROL, R60 y T24h respecto al tiempo de curado en baño a 65°C.

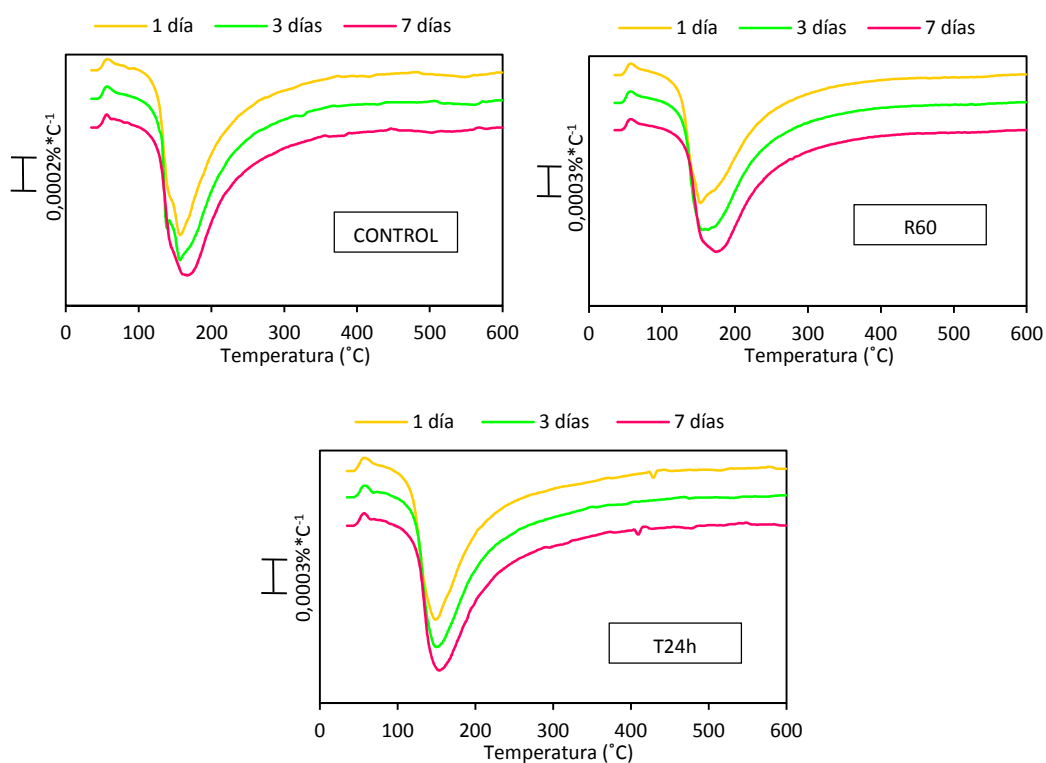


Figura V.4.7 - Curvas DTG correspondientes a la pasta CONTROL, R60 y T24h en función del tiempo de curado en baño a 65°C.

Al igual que ocurre en el caso del curado en cámara húmeda, el pico característico del gel geopolimérico se va ensanchando a medida que aumenta el tiempo de curado, aunque en este caso no se observa desdoblamiento. En la Tabla V.4.6, se muestran los valores de pérdida de masa total para las diferentes pastas y tiempos de curado en baño térmico a 65°C.

Tiempo (días)	CONTROL	R60	T24h
1	12,31	11,24	11,41
3	12,79	11,40	11,45
7	12,55	11,13	11,47

Tabla V.4.6 – Pérdida de masa total (%) para los conglomerantes activados alcalinamente curados en baño a 65°C.

Se puede observar que las pérdidas de masa son similares para cada serie, independientemente del tiempo de curado. Esto indica que el curado a temperatura elevada acelera las reacciones de geopolimerización. En este caso y debido a esta temperatura de curado, los valores de pérdida de masa de las pastas con el activador preparado con el recipiente termostatizado (T24) y a reflujo (R60), tienden a ser similares y ligeramente inferiores a los valores de la pasta control. Estos resultados están de acuerdo con las medidas realizadas a las pastas de pH y conductividad, que indican que la reacción es muy rápida desde el primer día de curado, por ello las pérdidas de masa son similares.

4.4 Difracción de Rayos X (DRX)

A través de la difracción de rayos X, se puede observar la mineralogía de los productos formados durante el proceso de geopolimerización.

La Figura V.4.8 compara los espectros de difracción de rayos X del FCC y de la pasta control curada 1 día a 65°C preparada a partir de una mezcla de NaOH/silicato sódico comercial.

En dicho espectro se observa que los picos del compuesto mayoritario del FCC, la faujasita (F: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, PDFcard# 391380), han desaparecido completamente en la pasta activada. Además, se observa que la desviación de la línea base que en la muestra del FCC se encuentra en el rango $2\theta = 17-30^\circ$, en la pasta activada se modifica al rango $2\theta = 23-35^\circ$. Este hecho sugiere una presencia importante de fases amorfas de productos de reacción

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

del nuevo gel amorfo formado [27]. También Provis et al [32], encontraron resultados similares activando otros materiales silicoaluminosos.

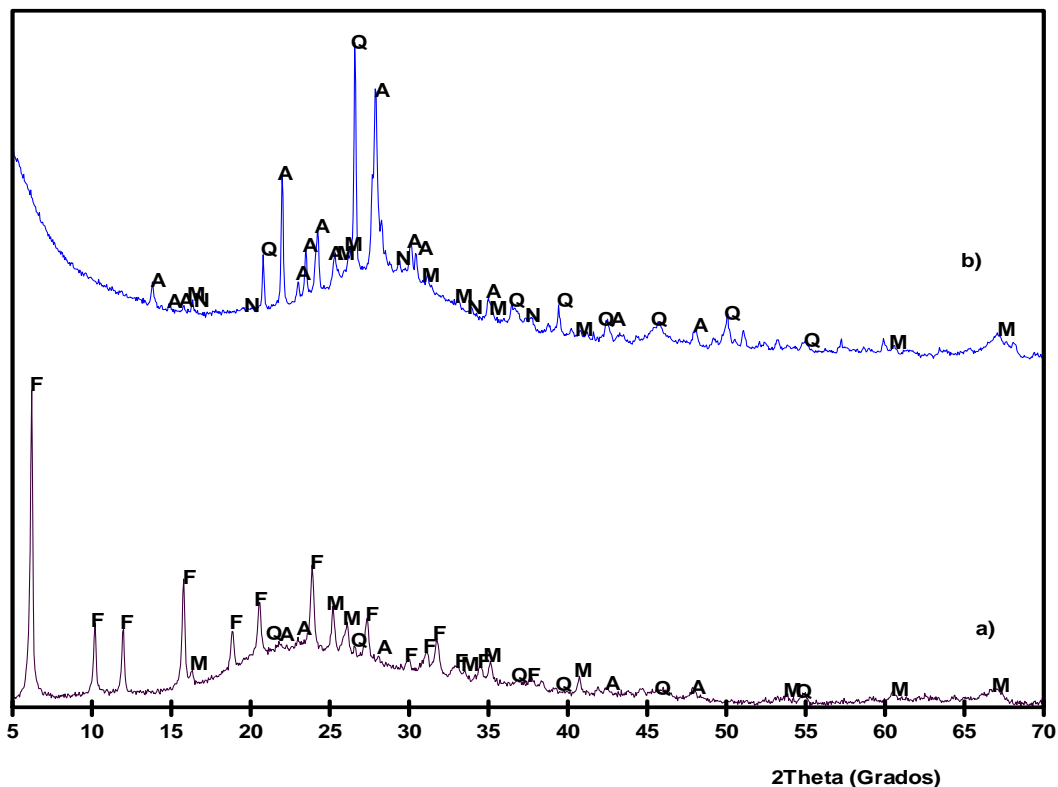


Figura V.4.8 – Comparación entre el FCC (A) y la pasta activada control curada a 1 día en baño térmico a 65°C (B). A:albita; M:mullita; Q:cuarzo; N: natrón; F:faujasita

Respecto a las fases cristalinas, se detectan en la pasta activada cuarzo (Q: SiO_2 , PDFcard 331161) y albita (A: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, PDFcard 090466) y trazas de mullita (M: $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, PDFcard 150776), que son los componentes minoritarios del precursor (FCC), y que debido al proceso de disolución de la faujasita, se concentran y por tanto son más evidentes en la pasta activada alcalinamente. Finalmente, se detectan trazas de natrón (N: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, PDFcard150800) debido a procesos de carbonatación en las pastas y a impurezas en los reactivos alcalinos de activación[27].

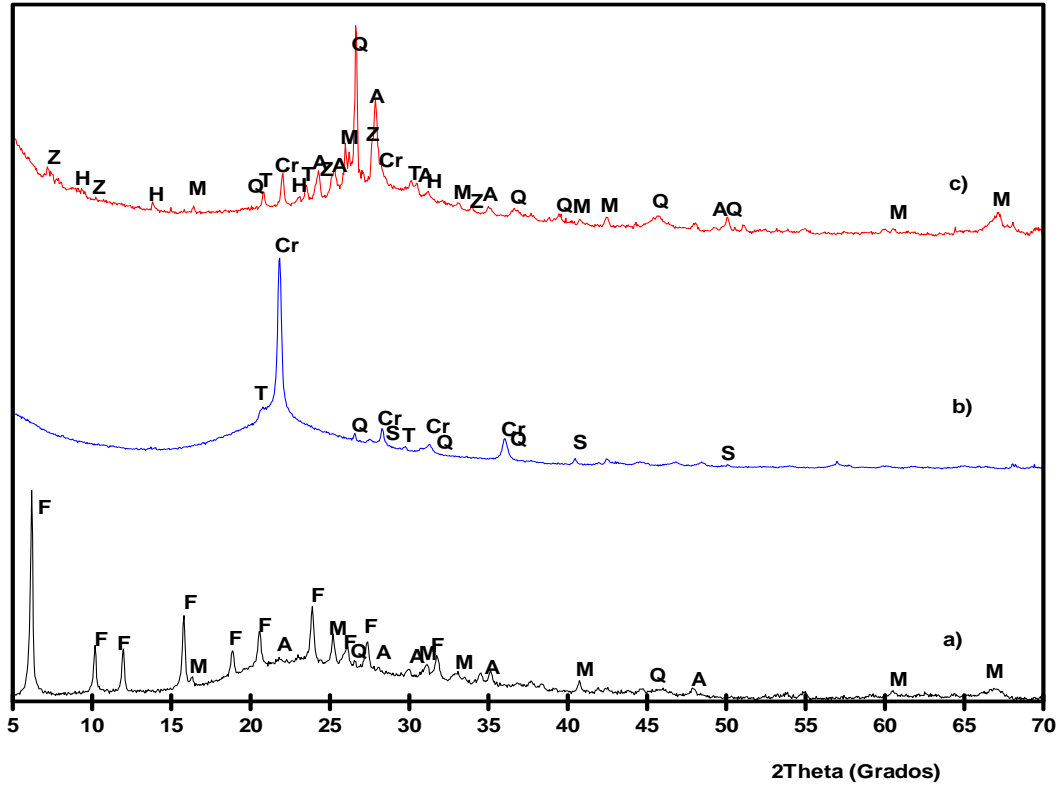


Figura V.4.9 – Comparación entre el FCC (A), la CCAM (B) y la pasta activada con CCAM a partir de R60 y curada a 1 día en baño térmico a 65°C (C). Z: zeolita tipo A; H: Herschelita; M:mullita; Q: cuarzo; T: tridimita; Cr: cristobalita; A: albita; S: silvina (KCl); F: faujasita

En la figura V.4.9 se muestran los difractogramas del FCC, la CCAM y una pasta curada 1 día a 65°C de FCC, y activada con una disolución alcalina elaborada a partir de un refluo durante 60 min de la mezcla CCAM/ NaOH/H₂O.

Podemos observar que al igual que en la pasta control, los picos de la faujasita desaparecen, para observarse como picos principales el cuarzo y la albita, en mayor proporción, y también se observan trazas de mullita. La principal diferencia con la pasta activada con disolución comercial de silicato sódico/NaOH es que en el difractograma, aparecen picos debido a la sílice cristalina que no se ha disuelto, como es la cristobalita (Cr) y trazas de tridimita (T). También se han observado trazas de zeolitas sódicas, la herschelita (H: NaAlSi₂O₆·3H₂O, PDFcard191178) y una zeolita tipo A (Z:

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

$\text{Na}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, PDFcard 140298), al igual que ocurre en el trabajo realizado por Ayi D. Hounsi et al [33], en donde se observa la presencia de zeolitas tras un curado de 14 y 28 días a 100°C . En este caso se utilizaban conglomerantes activados alcalinamente utilizando el metacaolín como material precursor.

4.4.1 Curado en cámara húmeda

Mediante esta técnica de difracción vamos a analizar los posibles cambios que se detecten en la mineralogía de las pastas activadas alcalinamente, CONTROL y con CCAm utilizando distintos tratamientos para la elaboración del activador alcalino.

En la Figura V.4.10, se observa el difractograma correspondiente a las pastas activadas alcalinamente CONTROL, R60 y T24h, tras un curado a 90 días en cámara húmeda.

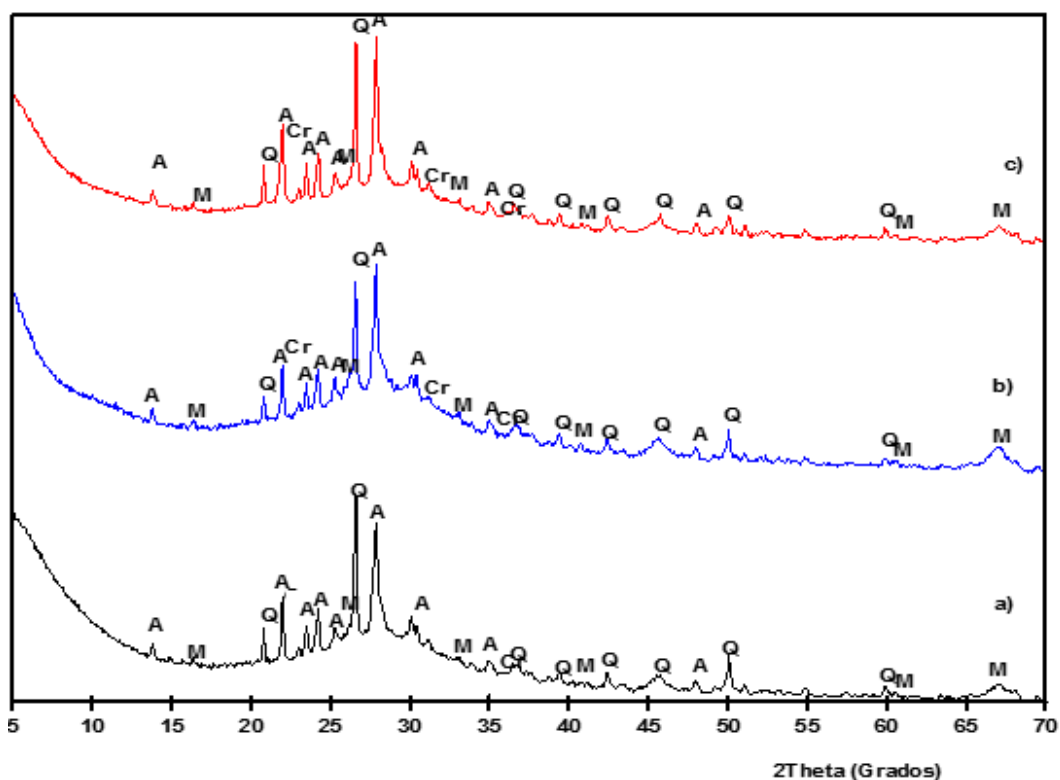


Figura V.4.10 – Comparación entre las pastas activadas CONTROL (A), R60 (B) y T24h (C) curadas en cámara húmeda durante 90 días. A: albita; M: mullita; Q: cuarzo; Cr: cristobalita



La mayor diferencia entre la pasta CONTROL y las pastas que contienen CCAM, es la presencia en estas últimas, de trazas de cristobalita (Cr) que no se ha disuelto en el proceso de obtención del activador.

Todas ellas presentan la desviación característica de la línea base, lo cual es indicativo de la formación de geles de productos de reacción resultado del proceso de activación. No parece haber diferencias significativas entre las pastas R60 y T24h.

4.4.2 Curado en baño térmico a 65°C

Al igual que con el curado a temperatura ambiente, podemos observar que no existen grandes diferencias entre las pastas activadas alcalinamente con una mezcla de NaOH/silicato sódico comercial y las realizadas con mezclas NaOH/CCAM a reflujo durante 60 minutos (R60) o a través de un recipiente termostatzado durante 24h (T24h).

En la figura V.4.11 se observan los difractogramas de los tres tipos de pastas curadas a 65°C durante 7 días, donde no se observan diferencias importantes. En todas ellas se observa una desviación de la línea base, entre 23 y 35°, que indica la formación de productos de hidratación tipo gel N-A-S-H. También se observan picos debido a los compuestos minoritarios del FCC como albita, cuarzo y trazas de mullita. En este caso, no es posible detectar en las pastas activadas a partir de CCAM, trazas de cristobalita.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

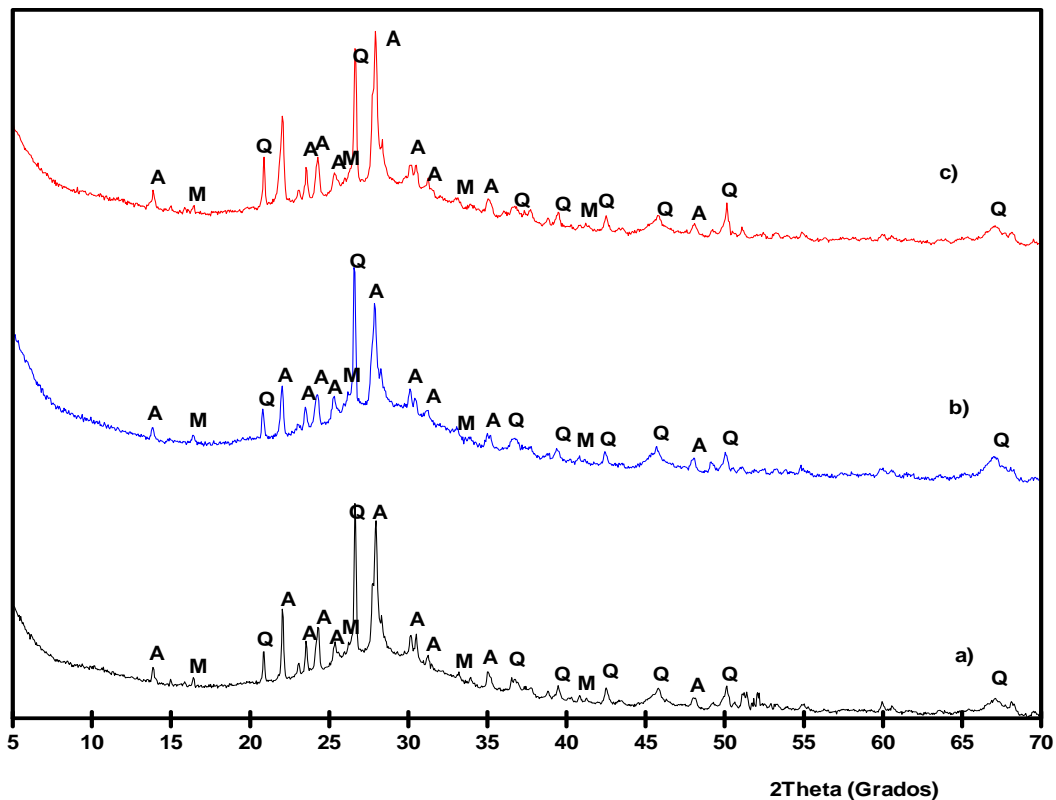


Figura V.4.11 – Comparación entre las pastas activadas CONTROL (A), R60 (B) y T24h (C) curadas en baño térmico a 65°C durante 7 días. A: albita; M: mullita; Q: cuarzo

Para el curado en baño térmico, si ha sido posible detectar diferencias con el tiempo de curado en las pastas activadas con CCAm. En la Figura V.4.12, vemos que existen diferencias entre las pastas activadas con R60 a 1 y 7 días de curado. A un día se observa la presencia de trazas de compuestos tipo zeolita como la herschelita y la zeolita tipo A, que se encuentran marcadas en la figura. Dichos picos atribuidos a estos compuestos no se observan en el difractograma a 7 días de curado.

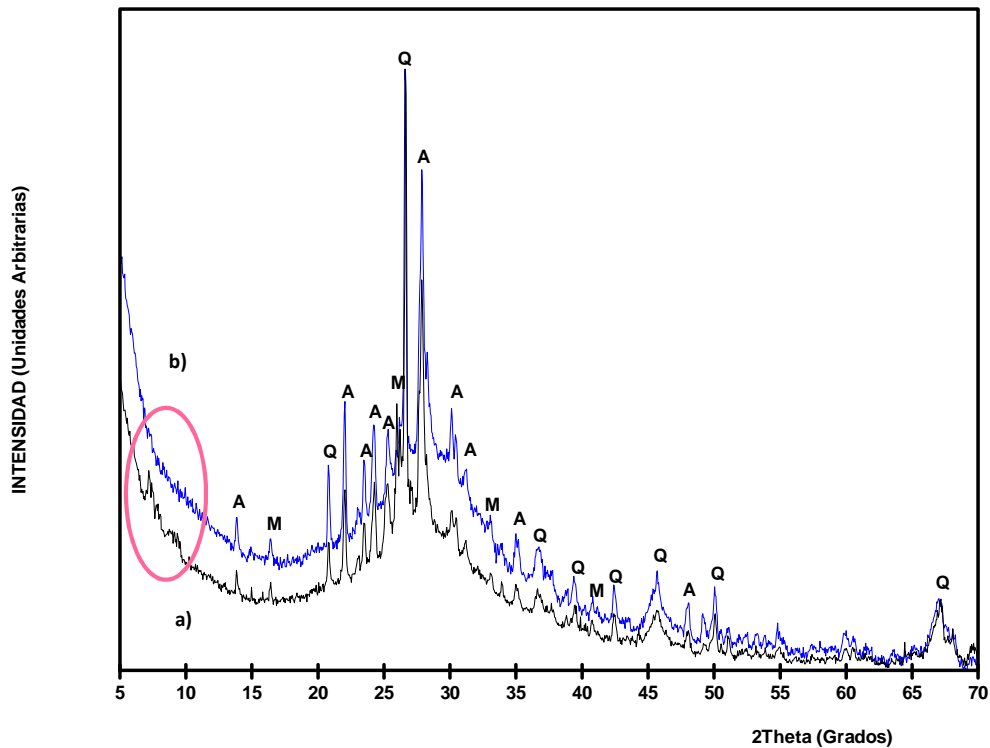


Figura V.4.12 – Comparación entre las pastas R60 curadas en baño térmico a 65°C durante 1 (A: línea negra) y 7 días (B: línea azul). A: albita; M: mullita; Q: cuarzo

En el caso de las pastas T24h (figura V.4.13), podemos observar las mismas diferencias, aunque en este caso en la pasta curada 1 día en baño térmico a 65°C, se observan trazas de una zeolita modificada (PDFcard 401464, $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.0}\text{O}_{32.14}\text{H}_2\text{O}$), al igual que ocurre en el trabajo realizado por E. Prud'homme et al [34], donde se observa la formación de zeolitas en conglomerantes activados alcalinamente a partir de metacaolín y humo de sílice cuando el curado se realiza a 70°C. Estos autores afirman que la formación de zeolitas se ve afectada por el tipo y finura de la sílice utilizada en el proceso de geopolimerización.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

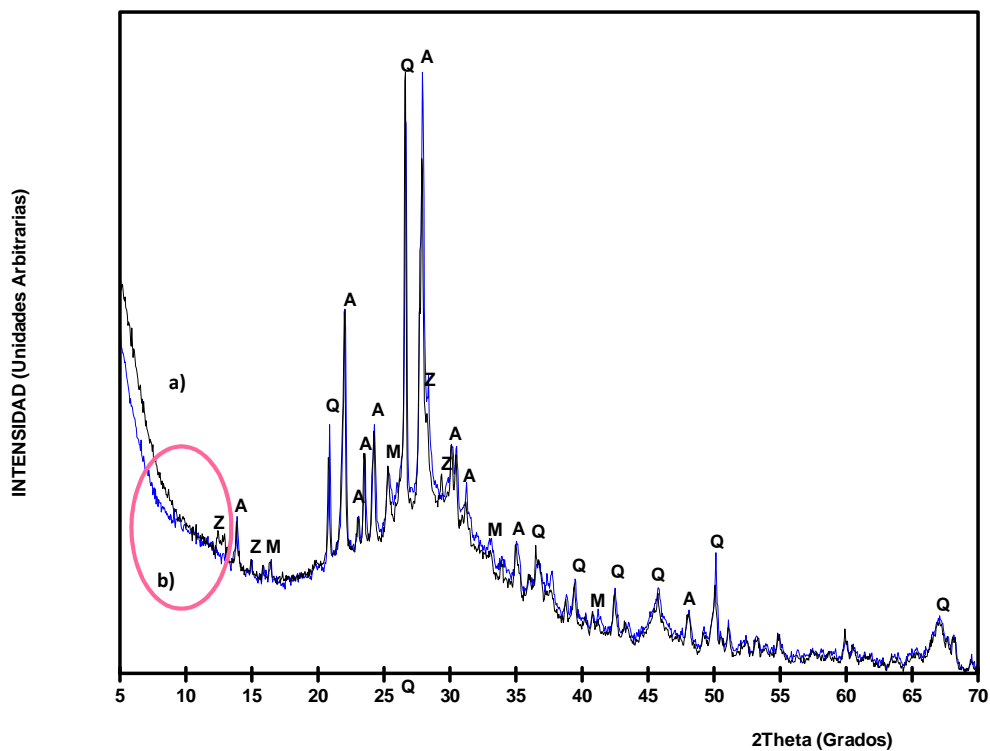


Figura V.4.13 – Comparación entre las pastas T24h curadas en baño térmico a 65°C durante 1 (A: línea negra) y 7 días (B: línea azul). A: albita; M: mullita; Q: cuarzo; Z: zeolita tipo A

En el caso de las pastas CONTROL, no se ha detectado la formación de zeolitas, como se puede observar en la Figura V.4.14.

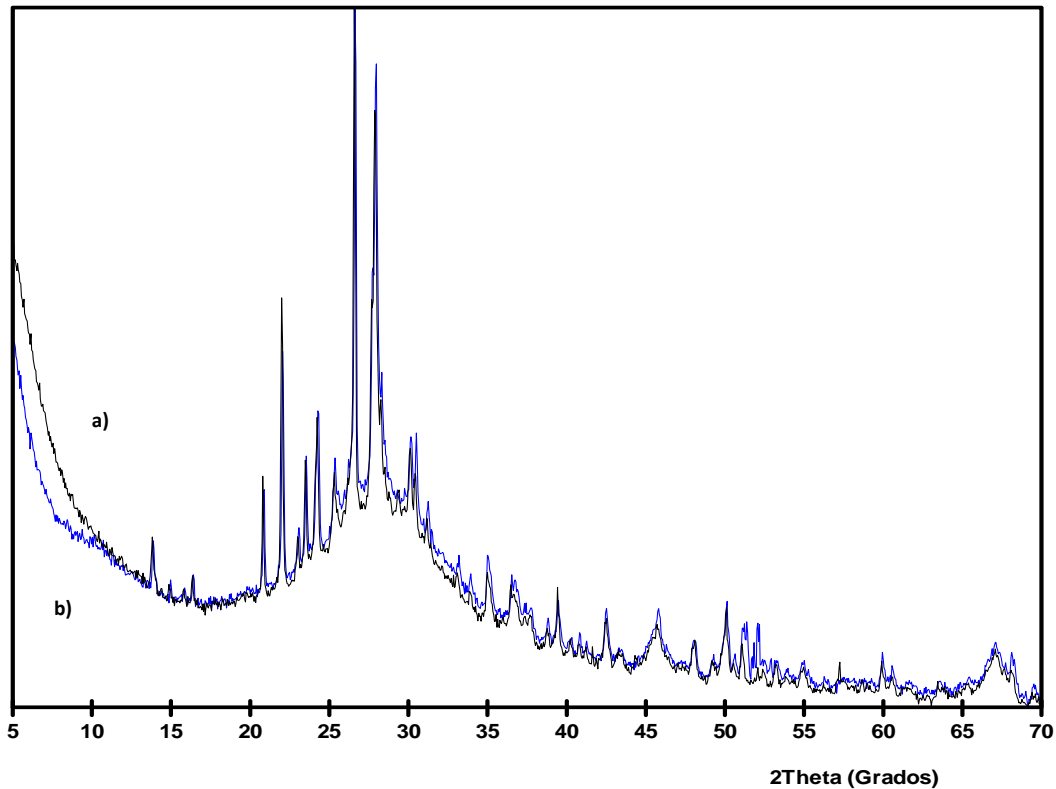


Figura V.4.14 – Comparación entre las pastas CONTROL curadas en baño térmico a 65°C durante 1 (A: línea negra) y 7 días (B: línea azul).

4.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier fue utilizada con el fin de proporcionar información acerca de los tipos de enlaces que presentan los conglomerantes activados alcalinamente utilizados. Esta técnica ha sido utilizada por diversos grupos de investigación [20], [22], [26], [31], [35], para evaluar el proceso de geopolimerización.

En la Figura V.4.15, se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras CONTROL, T24h y R60 curadas a temperatura ambiente (A) 3 y 90 días y curadas en baño térmico a 65°C (B) 1 y 7 días). Para las tres muestras se localizan las mismas bandas de vibración independientemente del tipo de curado.

La banda presente en torno a $1630-1640\text{ cm}^{-1}$ en las pastas activadas podría ser atribuida a la vibración de flexión (H-O-H) del agua presente en los productos hidratados. Así mismo, en torno a $1400-1450\text{ cm}^{-1}$ se encuentra una banda correspondiente a la tensión asimétrica de los enlaces O-C-O de los grupos CO_3^{2-} [30] (que podría ser debido a una pequeña carbonatación de las muestras).

La banda localizada en torno a 1000 cm^{-1} , tanto en los materiales de partida (CCAm y FCC) como en las pastas activadas alcalinamente, se corresponde con los modos de vibración de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-T (donde T puede ser Si o Al) [8], [30]. Se observa que esta banda se encuentra desplazada hacia números de onda menores ($970-980\text{ cm}^{-1}$) en las pastas activadas alcalinamente, probablemente debido a un cambio en la estructura del FCC por una disolución parcial en el medio alcalino y la consiguiente formación de gel silicoaluminoso [35]. Esta banda se conoce como “banda principal” dentro de un espectro de una muestra geopolimérica, y es más ancha en los conglomerantes activados alcalinamente que en los materiales de partida [26].

Entre 800 y 500 cm^{-1} se observan varios picos de pequeña intensidad, algunos de ellos se superponen entre sí por lo que no aparecen bien definidos en los espectros. Estos picos podrían ser debidos a las vibraciones de los grupos silanol (Si-OH) presentes también en los materiales de partida y/o a la tensión simétrica de los enlaces Si-O-Si. Hacia las frecuencias bajas (en torno a 560 cm^{-1}) se podrían localizar los picos atribuidos a la tensión simétrica de los enlaces Al-O-Si [8]. Además, E. D. Rodríguez et al, afirman que en este rango de frecuencias se encuentran los modos de vibración de ciertas zeolitas [26].

El pico localizado en torno a 410 cm^{-1} se presenta desplazado hacia números de onda inferiores respecto de la CCAm y del FCC que aparece en torno a 446 y 455 respectivamente, y es característico de vibraciones por deformación interna de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al. Es probable que ese desplazamiento hacia una menor intensidad, sea debido al proceso de activación y a la formación de nuevos compuestos y va asociado a una disolución de las fases zeolíticas. Es probable que un ambiente alcalino elevado genere la disolución de las partículas de FCC, en primer lugar, rompiendo los enlaces Al-O que presentan menor energía que los enlaces Si-O [35].

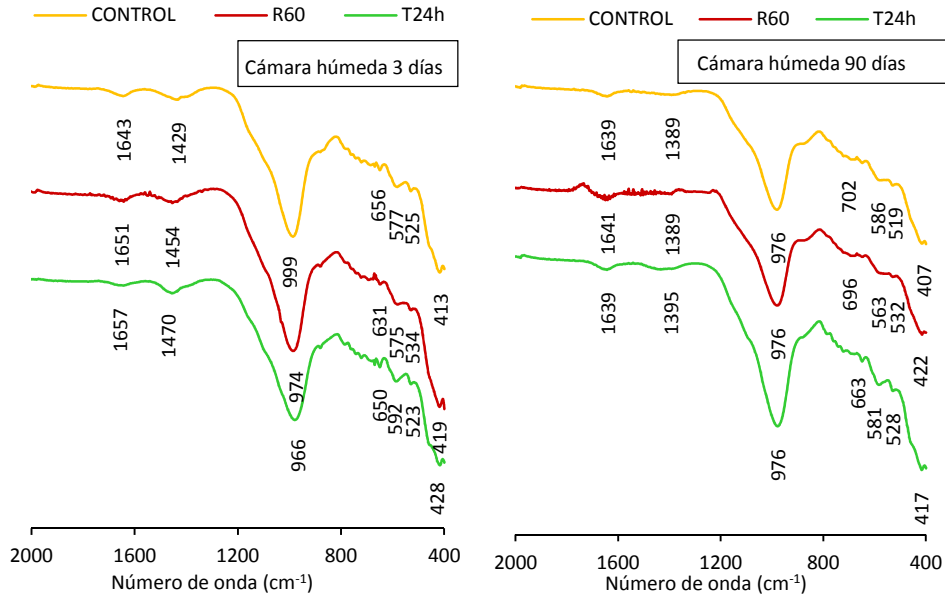


Figura V.4.15 A) – FTIR de las muestras CONTROL, T24h y R60 curadas en cámara húmeda durante 3 y 90 días.

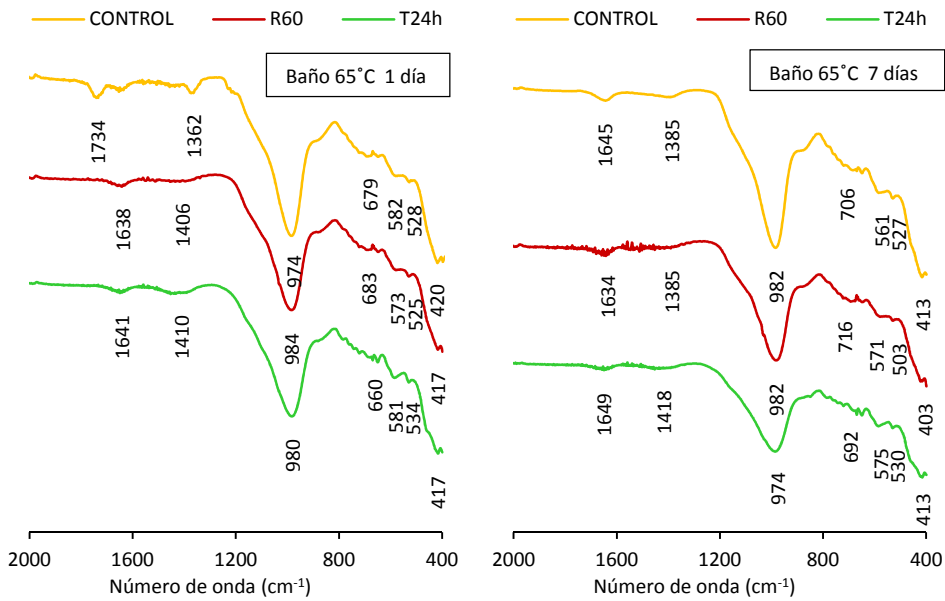


Figura V.4.15 B) – FTIR de las muestras CONTROL, T24h y R60 curadas en baño térmico a 65°C durante 1 y 7 días

4.5.1 Curado en cámara húmeda

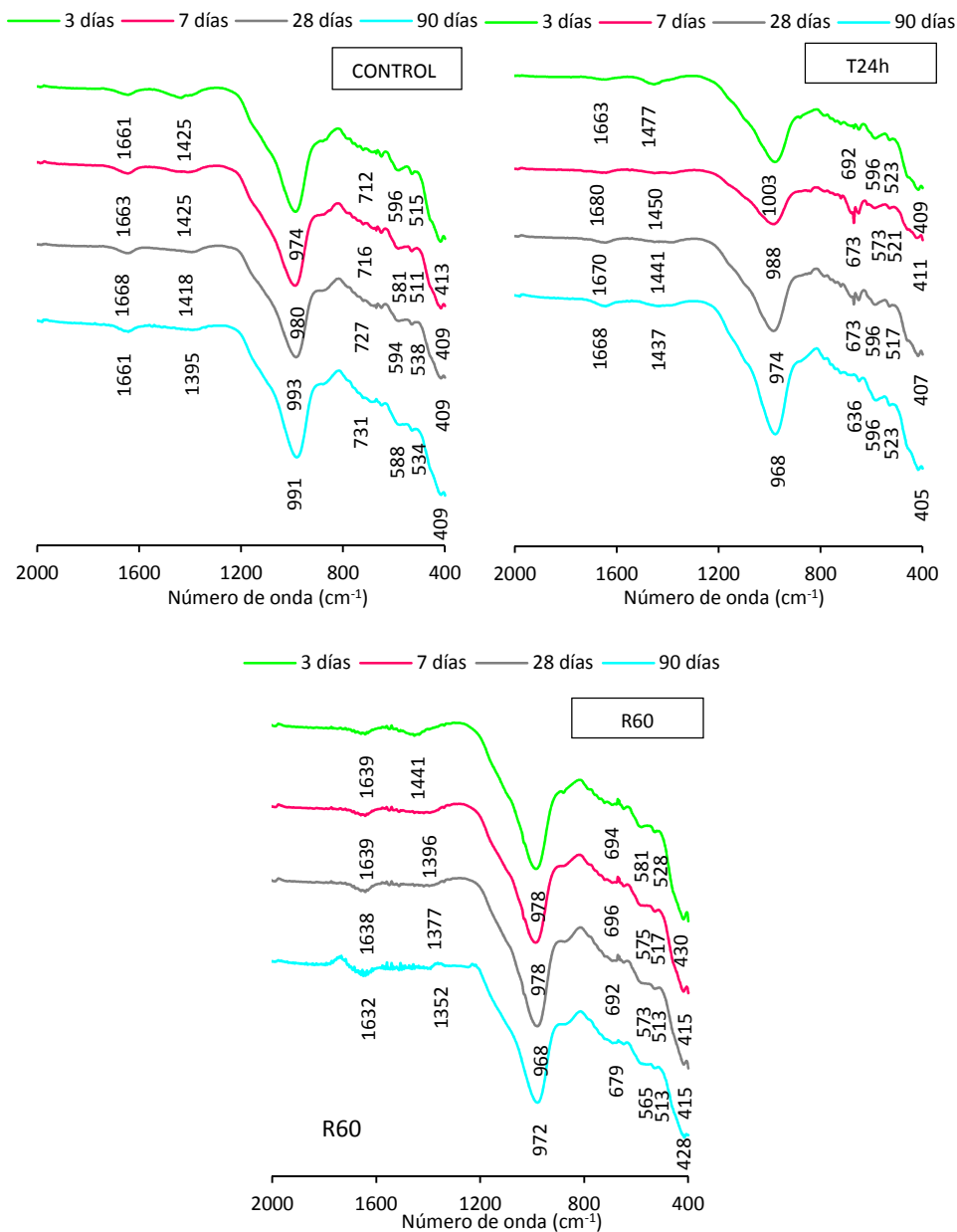


Figura V.4.16 – FTIR de las muestras CONTROL, T24h y R60 curadas en cámara húmeda durante 3, 7, 28 y 90 días.



Al realizar el curado en cámara húmeda y estudiar cómo influye en el espectro infrarrojo la edad de curado, se puede observar que apenas se producen cambios.

En la Figura V.4.16, se muestran los espectros de IR para las pastas CONTROL, T24h y R60 con la edad de curado en cámara húmeda.

Se observan picos similares a los obtenidos para los materiales de partida (CCAm y FCC) y explicados anteriormente y no se observan cambios en el espectro a medida que avanza la edad de curado.

4.5.2 Curado en baño térmico a 65°C

A continuación, en la Figura V.4.17 se muestran los espectros de infrarrojo de las pastas CONTROL, T24h y R60 curadas en baño térmico a 65°C durante 1, 3 y 7 días.

Al igual que en el caso anterior, no se aprecian cambios en la forma del espectro con la edad de curado, a excepción de la banda centrada aproximadamente en 1000 cm^{-1} que con la edad de curado presenta una menor intensidad, principalmente en la muestra CONTROL y T24h.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

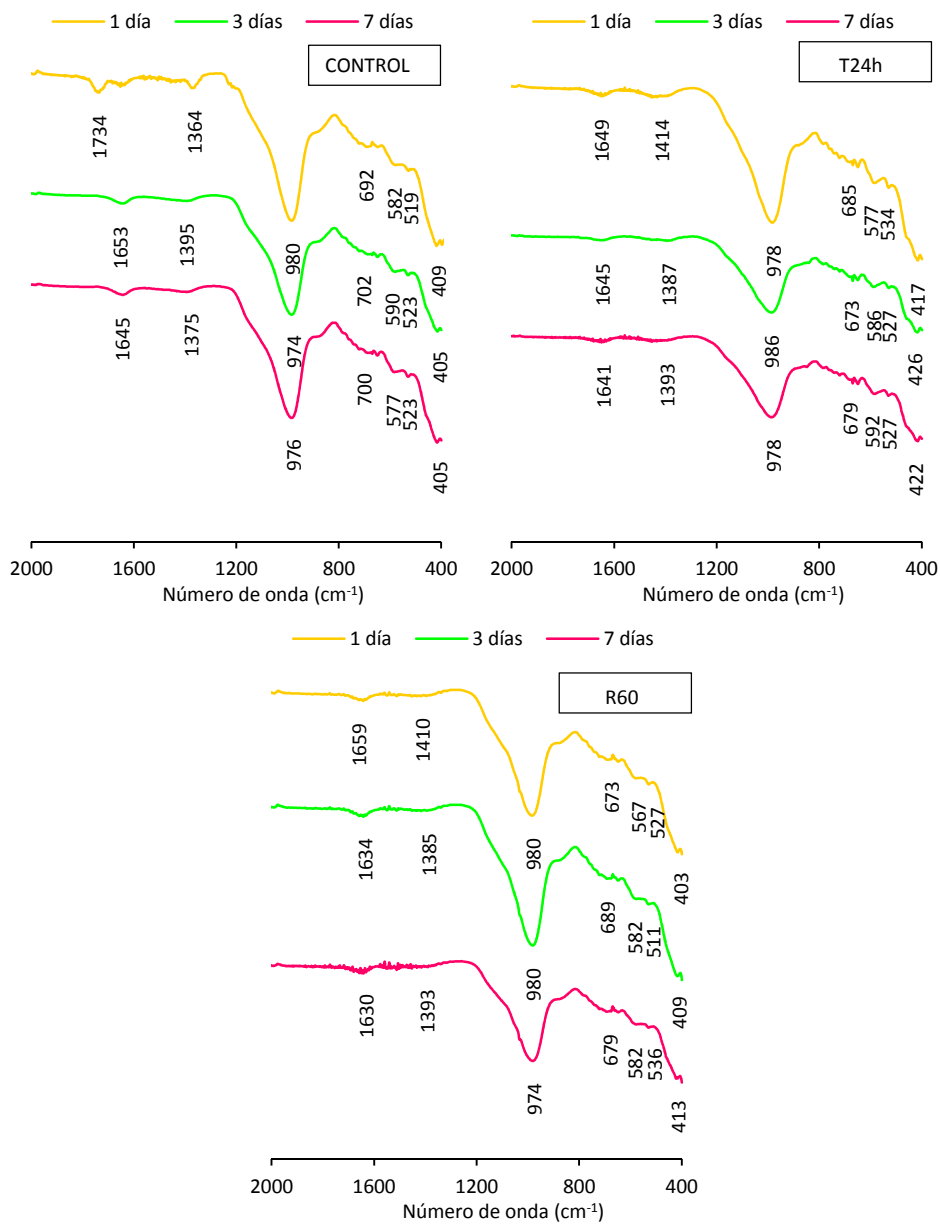


Figura V.4.17 – FTIR de las muestras CONTROL, T24h y R60 curadas en baño térmico a 65°C durante 1, 3, y 7 días.

4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

4.6.1 Curado en cámara húmeda

A continuación se muestran las micrografías de las pastas activadas alcalinamente curadas en cámara húmeda durante 3 y 90 días. Se han elegido estas edades para ver la morfología y textura de la pasta a tiempos cortos de curado y a tiempos largos de curado, así como ver la diferencia entre ambas edades, analizando la evolución de la muestra. La Figura V.4.18 muestra las micrografías correspondientes a la pasta CONTROL.

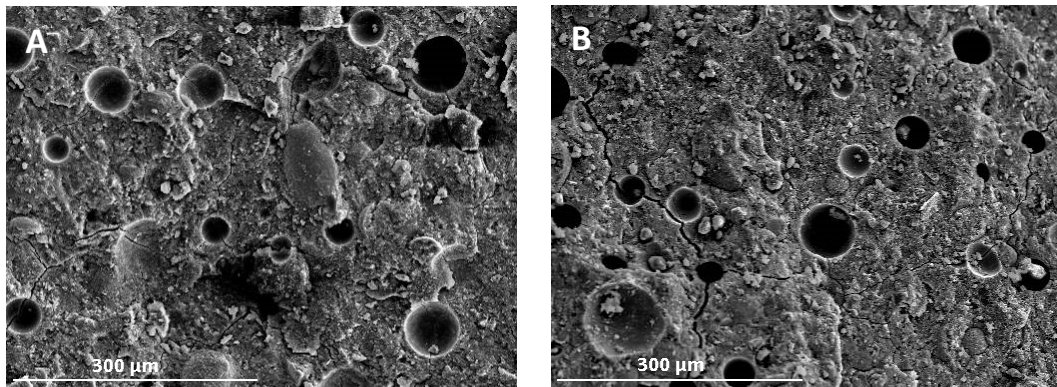


Figura V.4.18 – Micrografías correspondientes a la pasta CONTROL: A) 3 días en cámara húmeda; B) 90 días en cámara húmeda

En ellas se puede observar que tanto la morfología como la textura de la pasta no se ven alteradas con el tiempo de curado, a pesar que se produzca un aumento en la resistencia mecánica, como se puede ver en el Capítulo V_3: Conglomerantes activados alcalinamente utilizando como precursor el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC). Resistencia mecánica de morteros. En ambos casos, las pastas presentan una estructura bastante densa y compacta constituida mayoritariamente por el gel tipo N-A-S-H.

En las micrografías correspondientes a la pasta R60 (Figura V.4.19), se puede observar una mayor evolución de la matriz. En el primer caso (Figura V.4.19-A) se observa una matriz menos compacta con presencia de pequeños cristales en los huecos, mientras que en la micrografía B, se observa una matriz más compacta.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

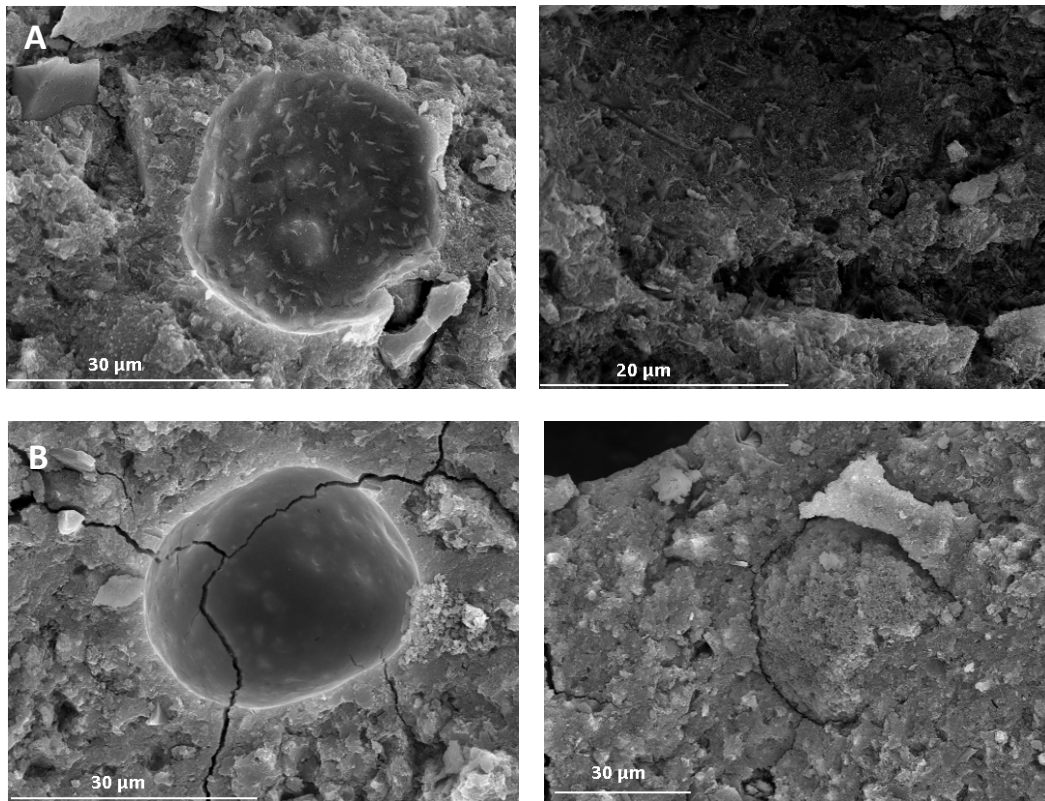


Figura V.4.19 - Micrográficas correspondientes a la pasta R60: A) 3 días en cámara húmeda; B) 90 días en cámara húmeda

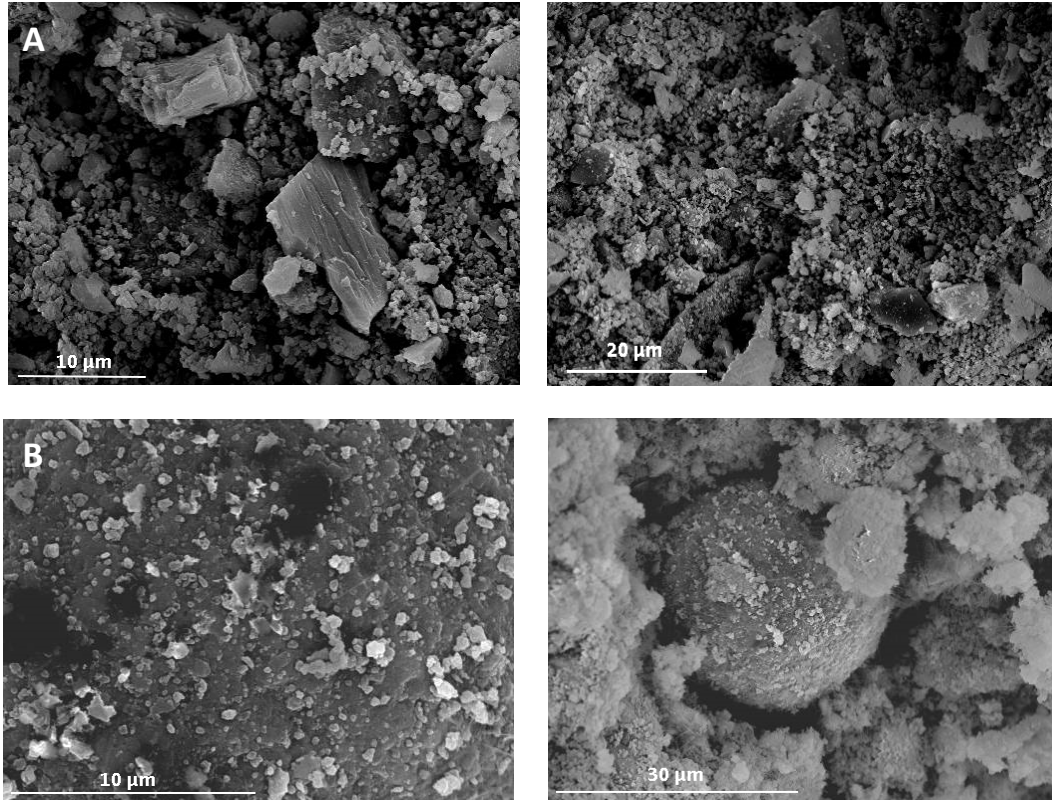


Figura V.4.20 - Micrografías correspondientes a la pasta T24h: A) 3 días en cámara húmeda; B) 90 días en cámara húmeda

En la Figura V.4.20, se observan las micrografías correspondientes a la pasta T24h curada en cámara húmeda durante 3 y 90 días. En la micrografía A, se observa una matriz heterogénea y granular en la que se pueden ver partículas de FCC (que han perdido su forma esférica debido a la molienda) y/o CCA que no han reaccionado. Por otra parte, en la micrografía B se observa una matriz más homogénea y compacta sin aparentemente partículas procedentes de los materiales de partida.

4.6.2 Curado en baño térmico a 65°C

Las micrografías que se muestran a continuación, se corresponden con las pastas curadas en baño a 65°C durante 1 y 7 días. En la Figura V.4.21, se pueden observar las micrografías de la pasta CONTROL en donde se puede ver que a 1 día de curado ya se observa una matriz homogénea mientras que a 7 días se puede observar una mayor cantidad de

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

productos de hidratación. Se observa que cuando la temperatura de curado es elevada se consigue una matriz compacta en un menor tiempo.

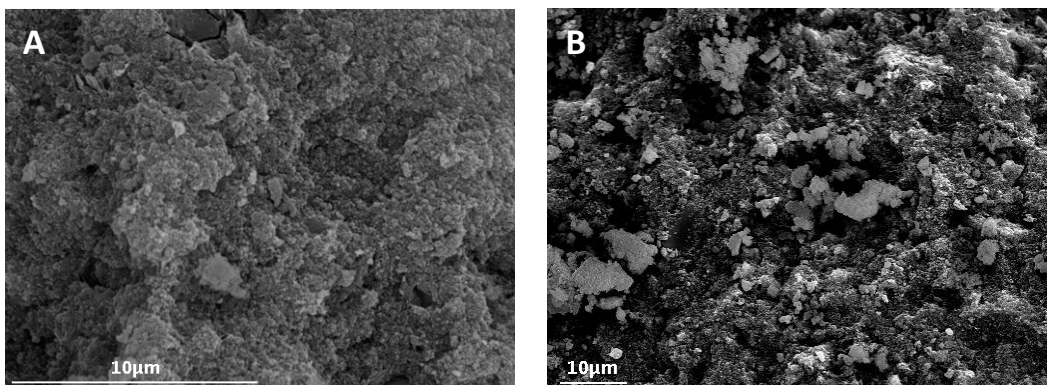


Figura V.4.21 – Micrografías correspondientes a la pasta CONTROL: A) 1 día en baño a 65°C; B) 7 días en baño a 65°C

Las siguientes micrografías se corresponden con la pasta R60 (Figura V.4.22), en ambas podemos observar que la matriz sigue siendo compacta debido a la rápida formación de los productos hidratados.

Sin embargo, en la Figura V.4.22 - A, se observa alguna partícula de CCA o FCC que todavía no se ha disuelto en el proceso de geopolimerización. En la Figura V.4.22 - B, se detecta una huella dejada por una partícula de FCC que probablemente se ha disuelto en el proceso.

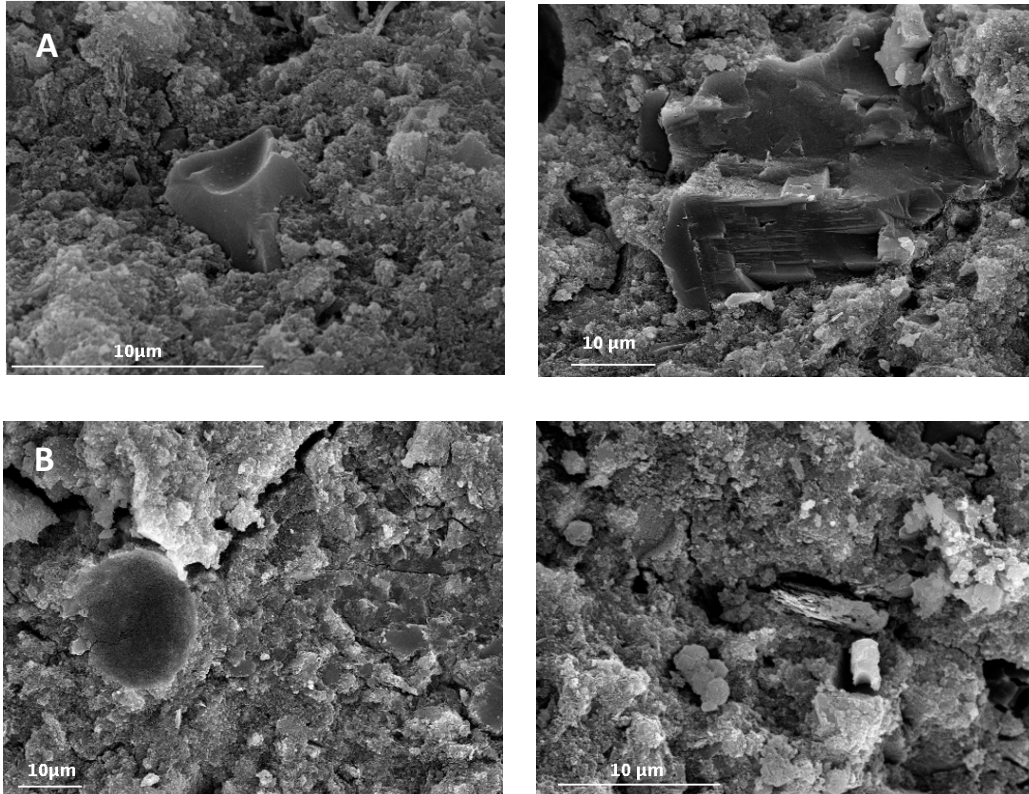


Figura V.4.22 – Micrografías correspondientes a la pasta R60: A) 1 día en baño a 65°C; B) 7 días en baño a 65°C

A continuación, en la Figura V.4.23 se pueden ver las micrografías correspondientes a la pasta T24h que como ya se ha mencionado en el apartado anterior, difiere de las demás muestras puesto que el aspecto de la misma no es tan compacto sino granular.

En ambos casos se pueden observar trozos de CCA o FCC que no han reaccionado, sin embargo, en la Figura V.4.23 - B si que se podría deducir que el proceso ha avanzado debido a que la partícula de FCC que se observa está prácticamente disuelta y rodeada de productos de hidratación.

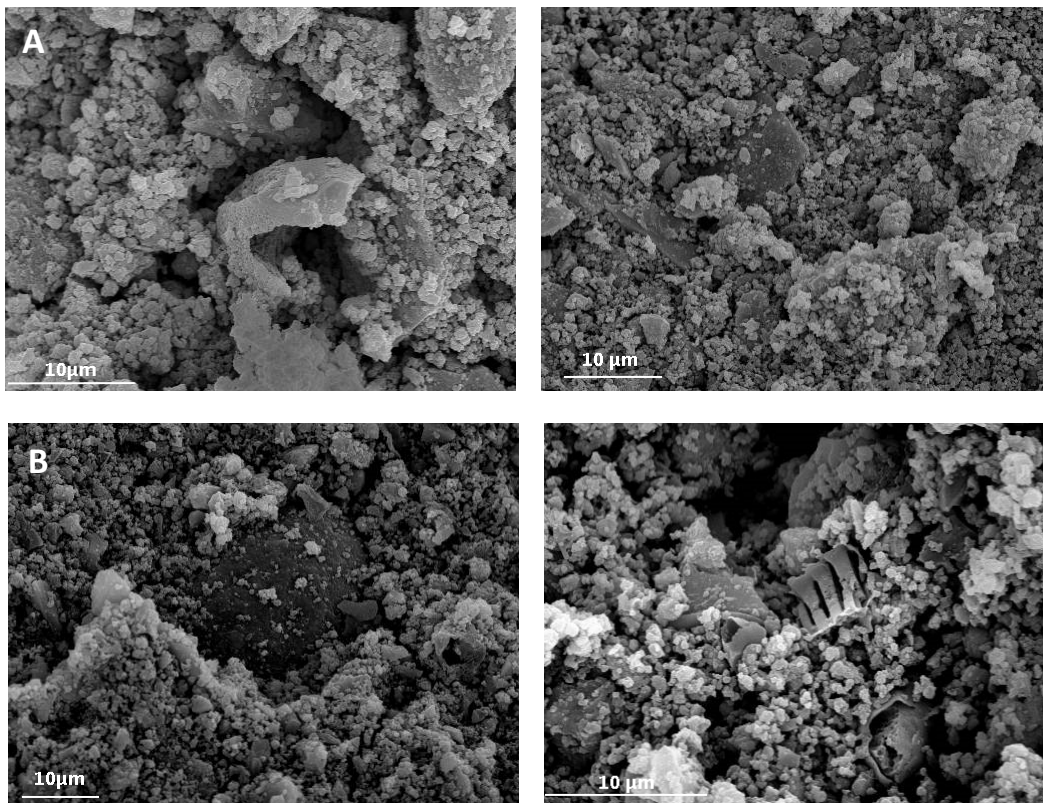


Figura V.4.23 – Micrografías correspondientes a la pasta T24h: A) 1 día en baño a 65°C; B) 7 días en baño a 65°C

4.7 Efecto de otros tratamientos de la ceniza de cáscara de arroz en la microestructura de los conglomerantes activados alcalinamente

Como ya se ha demostrado, el tipo de tratamiento al que se ha sometido la ceniza de cáscara de arroz para la formación de silicato de sodio, influye en la microestructura de los conglomerantes activados alcalinamente y por consiguiente también lo hará en las propiedades mecánicas, como se puede ver en el Capítulo V_3: Conglomerantes activados alcalinamente utilizando como precursor el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC). Estudio en morteros.

Por estos motivos, se ha decidido hacer una comparación con otros tratamientos, para ver en qué afectan a la microestructura de la pasta. El primero de ellos ha sido mantener la

disolución formada por la CCAm, H₂O y NaOH en baño térmico a 65°C durante 24 horas, y el segundo ha sido el de mantener la disolución durante 28 días a temperatura ambiente. Se ha optado por estos tratamientos ya que son totalmente diferentes a los mencionados en los apartados anteriores y así se podrá detectar alguna variación en la microestructura de la pasta.

Una vez transcurridos los diferentes tiempos, se procede a la elaboración de los conglomerantes activados alcalinamente, añadiendo el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC). Con estos nuevos conglomerantes solamente se ha realizado el curado en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

En las Tablas V.4.7 y V.4.8 se muestra la dosificación empleada para la elaboración de dichas pastas y el tipo y tiempo de curado realizado.

SiO ₂ /Na ₂ O (molal)	[Na ⁺] (molal)	Agua/FCC
1,17	7,5	0,6

Tabla V.4.7 – Dosificación empleada para las pastas

Tratamiento para la preparación de disolución activadora en pastas	Curado de las pastas control y pastas con CCAm	Tiempo de curado de pastas control y con CCAm
65°C-24h T. Amb-28d	Cámara húmeda	7 y 28 días

Tabla V.4.8 - Resumen de los distintos tratamientos empleados para la elaboración de la disolución activadora, tipo y días de curado de las pastas

4.7.1 Medidas de pH y conductividad eléctrica

Los nuevos conglomerantes activados alcalinamente que se han elaborado a partir de dos tratamientos a la ceniza de cáscara de arroz diferentes, se han nombrado de acuerdo a dichos tratamientos: *65°C-24h* para la muestra cuya solución activadora se ha formado en baño térmico a 65°C durante 24 horas y *T. Amb-28d* para la muestra cuya solución activadora se ha mantenido a temperatura ambiente durante 28 días antes de su mezcla con el FCC.

La Tabla V.4.9 muestra los valores de pH y conductividad eléctrica de los conglomerantes activados alcalinamente, con los nuevos tratamientos aplicados a la disolución activadora.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

Tiempo (días)	65°C - 24h		T. Amb – 28d	
	pH	Cond.(mS/cm)	pH	Cond.(mS/cm)
0	12,9	22,04	12,61	23,12
7	11,8	4,49	11,63	5,1
28	11,96	3,60	11,8	3,61

Tabla V.4.9 – Valores de pH y conductividad de las pastas 65C-24h y T. Amb- 24h

De acuerdo a los valores de pH, observamos que para todas las pastas desde t=0 horas hasta los 7 días el pH disminuye casi una unidad para prácticamente mantenerse o subir ligeramente desde 7 a 28 días.

Por otro lado, los valores de conductividad eléctrica de todas las pastas disminuyen con el tiempo de curado, primero drásticamente desde 0 a 7 días de curado para seguir disminuyendo pero ahora paulatinamente desde 7 a 28 días de curado. Los valores de conductividad eléctrica en estos dos casos son ligeramente menores a los obtenidos en las pastas CONTROL, R60 y T24h, (ver tabla V.4.3).

La Figura V.4.24 muestra los índices que representan la concentración de OH⁻ para las diferentes pastas y los diferentes tiempos de curado. Para ambos casos el consumo relativo es similar, siendo ligeramente superior el de la pasta T. Amb – 28d.

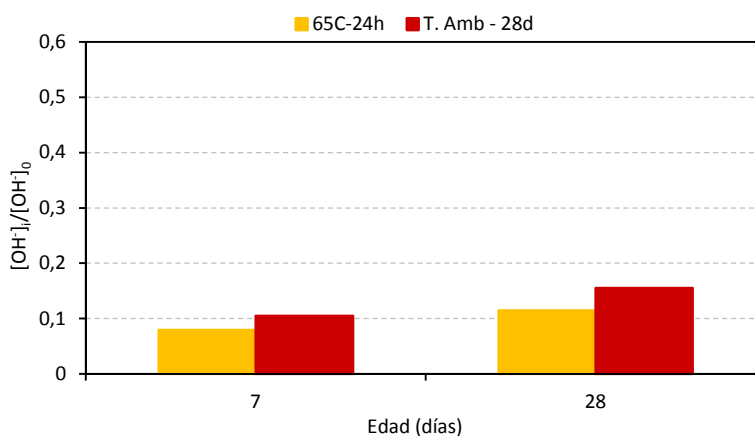


Figura V.4.24 – Valores relativos de pH para las pastas 65C-24h y T. Amb -28d.

A continuación se presentan en la Figura V.4.25, los índices obtenidos a partir de la conductividad eléctrica de ambas pastas con el tiempo de curado.

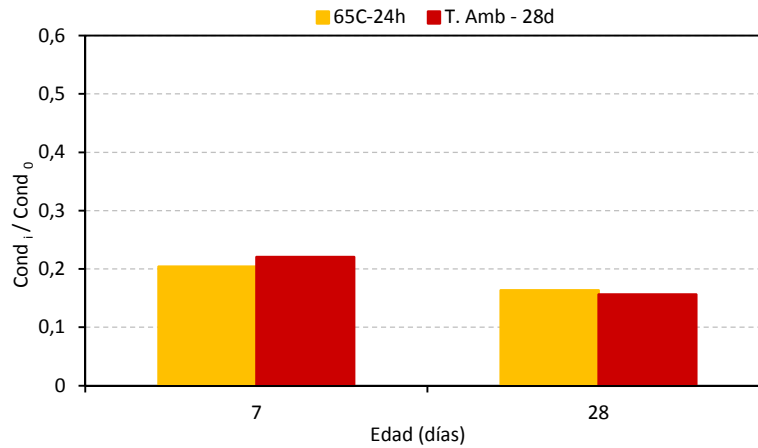
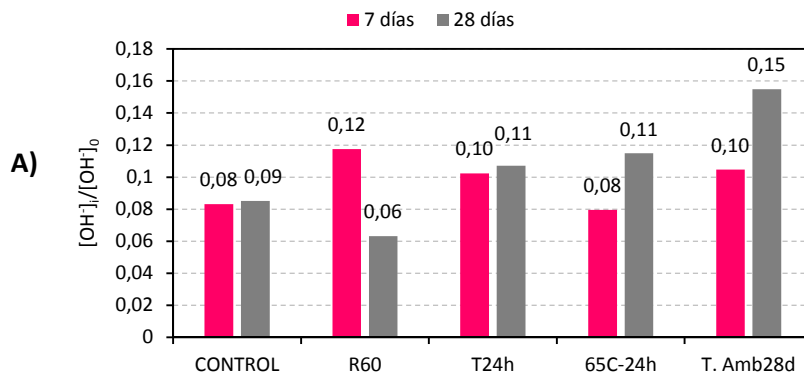


Figura V.4.25 – Valores relativos de conductividad eléctrica para las pastas 65C-24h y T. Amb-28d.

Se observa en la gráfica que la tendencia de ambas pastas es la misma, reduciéndose los índices con el tiempo de curado y convergiendo a un mismo valor: 0,16.

En la figura V.4.26 - A) y B) se muestran los índices que representan la concentración de OH^- y los obtenidos a partir de la conductividad eléctrica, respectivamente, para todos los tipos de pastas mencionados en el presente capítulo, cuando el curado se realiza en cámara húmeda durante 7 y 28 días.



Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

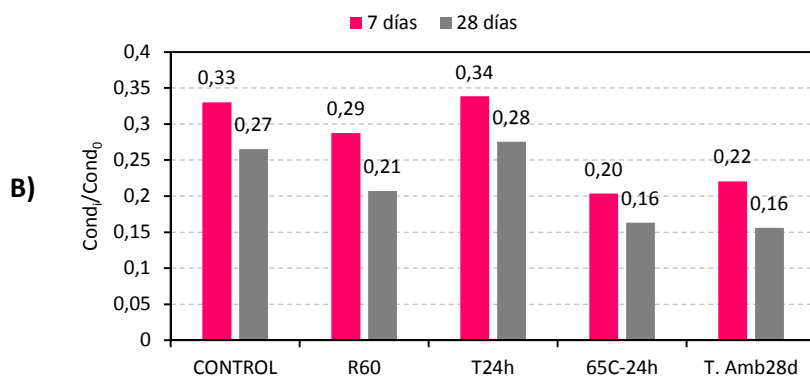


Figura V.4.26 – A) Índices que representan la concentración de OH- y B) Índices obtenidos a partir de los valores de conductividad eléctrica de las pastas curadas durante 7 y 28 días en cámara húmeda

4.7.2 Análisis termogravimétrico (TG)

La Figura V.4.27 muestra las curvas DTG de los dos tipos de pastas curadas a 7 y 28 días en cámara húmeda. En ambos casos se observan dos pérdidas de masa solapadas entre 100 y 200°C, al igual que ocurre en los casos anteriormente mencionados (CONTROL y R60).

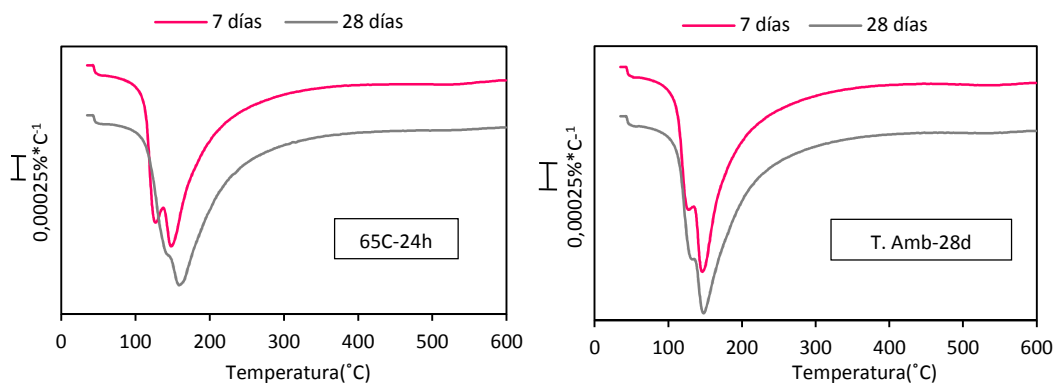


Figura V.4.27 – Curvas DTG de las muestras 65C-24h y T. Amb-28d curadas en cámara húmeda

La Tabla V.4.10 muestra los valores de pérdida de masa total con el tiempo de curado en ambas muestras. Como se puede observar, los valores de pérdida de masa van aumentando con el tiempo de curado. En ambos casos, las pérdidas de masa son

superiores a las obtenidas en las pastas CONTROL, R60 y T24h (Tabla V.4.5). Para la pasta T.Amb-28d estos valores son superiores a los de la muestra 65C-24h.

Tiempo (días)	65C-24h	T.Amb-28d
7	14,10	14,26
28	14,38	14,77

Tabla V.4.10- Valores de pérdida de masa total de las pastas 65C-24h y T.Amb-28d curadas en cámara húmeda

Probablemente esto es debido al tipo de tratamiento. Aunque no se aporta calor, el tiempo que se mantiene la mezcla a temperatura ambiente hace que se disuelva la sílice de la ceniza formando el silicato de sodio y una vez que éste se mezcla con el FCC se forma una mayor cantidad de productos hidratados. Hay que tener en cuenta que estos tratamientos también disolvían la mayor parte de la sílice disponible como se estudió en el capítulo V_2: Preparación del activador alcalino. Este fenómeno sería positivo, ya que con solo almacenar la disolución durante cierto tiempo, se formaría el silicato de sodio necesario para que pudiese darse una reacción de geopolimerización adecuada y efectiva, sin necesidad de aporte de calor para producirse la formación del activador.

En la figura V.4.28 se resumen todos los valores de pérdida de masa (%) total obtenidos para todas las pastas estudiada en el presente capítulo, cuando el curado se realiza en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

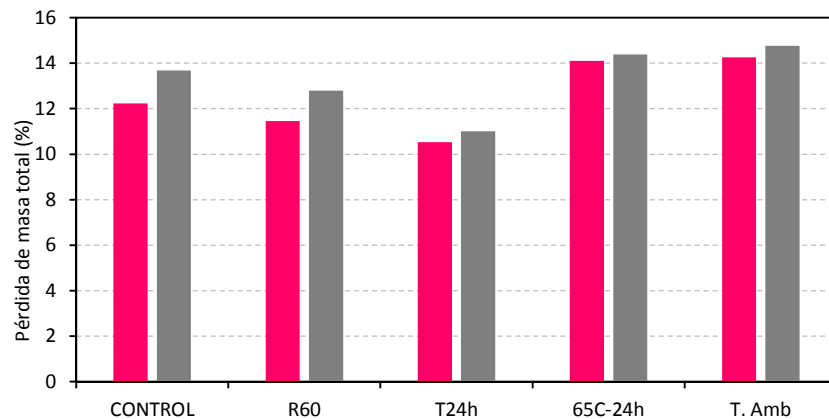


Figura V.4.28 – Pérdidas de masa (%) total correspondientes a todas las pastas estudiadas y curadas en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

4.7.3 Difracción de rayos X (DRX)

De acuerdo a los resultados obtenidos a través de la técnica de difracción de rayos X para las pastas, cuyo activador alcalino ha sido preparado en baño térmico a 65°C durante 24 horas y a temperatura ambiente durante 28 días, se observa que no existen diferencias en los difractogramas de dichas pastas. De acuerdo a la figura V.4.29, se observa una desviación de la línea base en los difractogramas, que indica la formación de productos tipo gel N-A-S-H. También se observan picos correspondientes a los compuestos cristalinos que ya se han detectado en anteriores pastas, donde la disolución activadora preparada con CCAm, se ha realizado con otros tratamientos como reflujo o mediante un recipiente termostatzado.

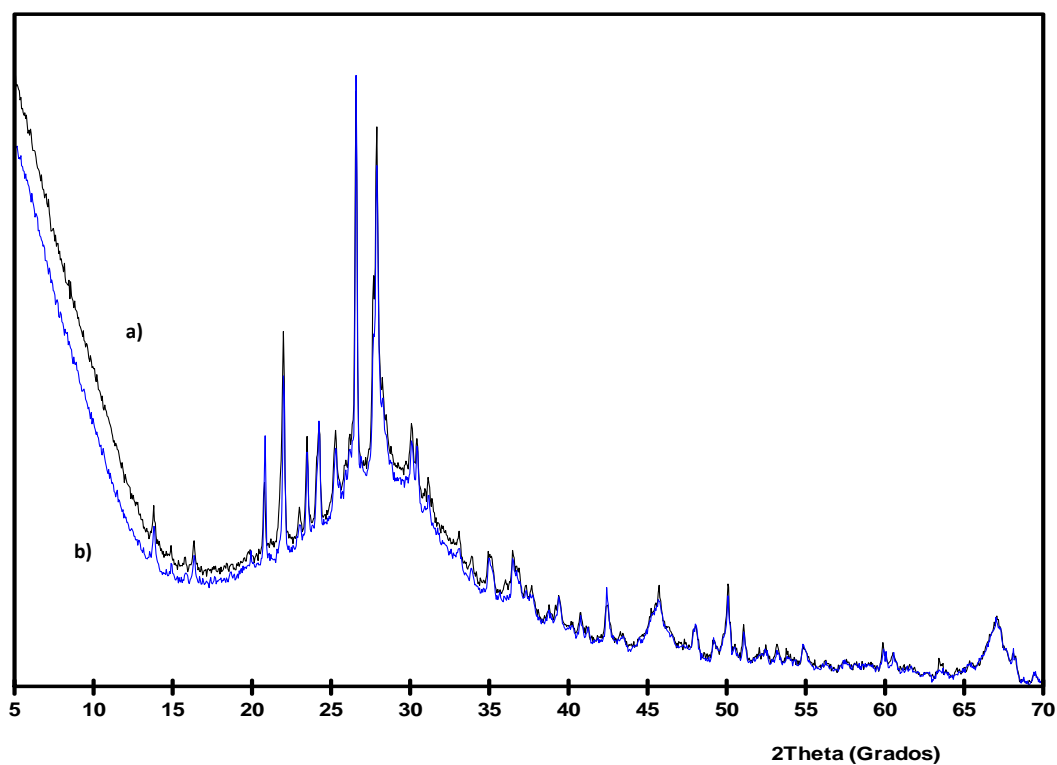


Figura V.4.29 - Comparación entre las pastas A) T. Amb-28d (línea negra) y B) 65C-24h (línea azul) curadas en cámara húmeda



En los difractogramas no se detecta la presencia de zeolitas, al igual que en las pastas curadas a temperatura ambiente elaboradas a partir de otros tratamientos.

En la Tabla V.4.11, se muestra un resumen de los compuestos cristalinos detectados a través de la técnica de difracción de rayos X, para las distintas pastas y materiales originales estudiados en el presente capítulo.

Pastas	Tipo de curado				Materiales originales	
	65°C-1d	65°C-7d	Cám. Húm.28d	Cám. Húm.90d	FCC	CCAm
CONTROL	Q, A, M, N	Q, A, M		Q, A, M	F, Q, A, M	Q, T, Cr, S
R60	Q, A, M, Cr, T, H, Z	Q, A, M		Q, A, M, Cr		
T24h	Q, A, M, Zeol. Modificada, Z	Q, A, M		Q, A, M, Cr		
65C-24h			Q, A, M, Cr			
T. Amb-28d			Q, A, M, Cr			

Tabla V.4.11 – Compuestos cristalinos presentes en los materiales originales y en las pastas activadas con diferentes tipos curado

4.7.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

De acuerdo a lo observado en la Figura V.4.30 se puede concluir que cuando se varía el tratamiento aplicado a la CCAm no parecen observarse cambios significativos en los espectros de infrarrojo de los conglomerantes activados alcalinamente obtenidos.

Las bandas observadas son similares a las que se producen en las mezclas preparadas con los activadores fabricados con el tratamiento de reflujo o de termo, que han sido explicadas en el apartado 4.5.1 del presente capítulo.

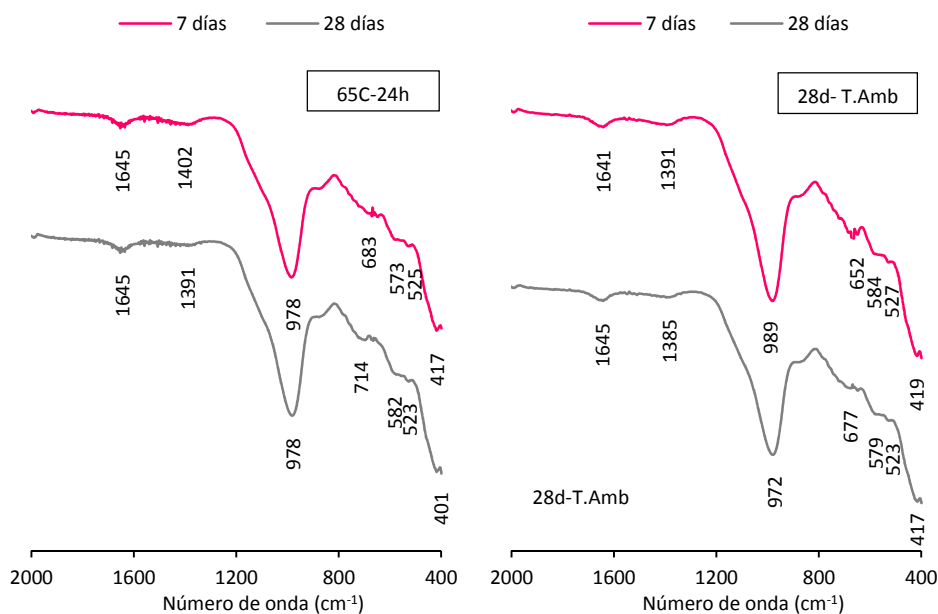


Figura V.4.30 – FTIR de las muestras 65C-24h y 28d-T. Amb curadas en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

4.7.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Figura V.4.31 y Figura V.4.32 se muestran la pasta 65C-24h y la pasta T. Amb-28d, respectivamente, curadas en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

Si se observan las cuatro micrografías, se puede detectar que son muy similares, lo que nos podría indicar que el grado de avance de la reacción es parecido para ambos tratamientos. Este comportamiento refuerza los resultados obtenidos en los anteriores apartados de termogravimetría y/o pH y conductividad, donde se observan valores muy similares para ambos tratamientos en las dos edades de curado ensayadas.

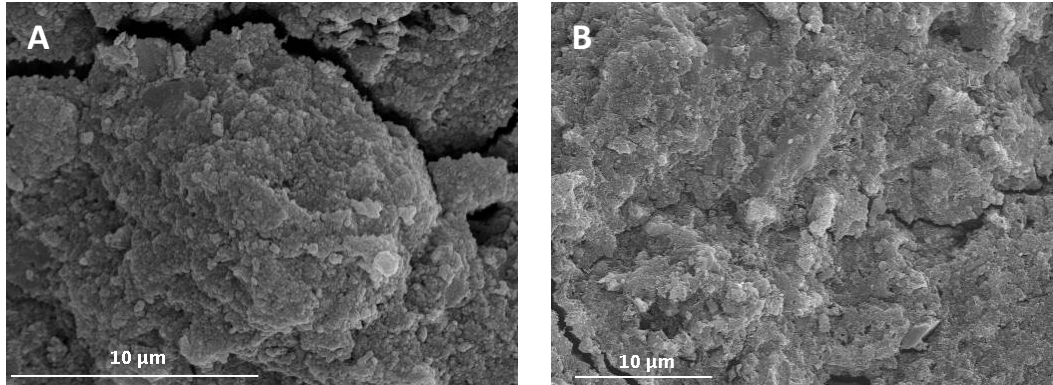


Figura V.4.31 – Micrografías correspondientes a la pasta 65C-24h curada en cámara húmeda: A) 7 días; B) 28 días

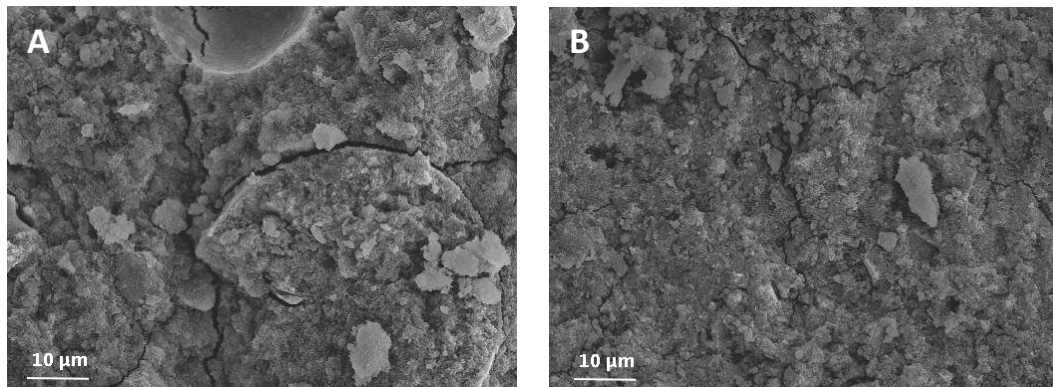


Figura V.4.32 – Micrografías correspondientes a la pasta T.Amb-28d curada en cámara húmeda: A) 7 días; B) 28 días

4.8 Conclusiones

Los distintos tratamientos a los que somete la ceniza de cáscara de arroz para la formación de silicato de sodio y la posterior elaboración de conglomerantes activados alcalinamente influyen en la microestructura de los mismos.

Las medidas de pH y conductividad eléctrica muestran que las pastas 65C-24h y T.Amb-28d son más reactivas que las pastas CONTROL (elaborada con silicato de sodio comercial), R60 y T24h; así como también presentan mayores pérdidas de masa de acuerdo al análisis termogravimétrico de las mismas.

Mediante microscopía electrónica se puede ver en todas las muestras curadas a temperatura ambiente una matriz amorfa que evoluciona con el tiempo de curado hacia una matriz más compacta.

No se observan cambios con el tiempo de curado ni con el tipo de tratamiento de la CCAM en los espectros de infrarrojo obtenidos a partir de los conglomerantes activados alcalinamente.

Cuando el curado se realiza en baño térmico a 65°C durante 1 día, se observan compuestos de naturaleza zeolítica en las pastas elaboradas a partir de la CCAM, cuando se utiliza el R60 y el T24h como tratamientos para la preparación del activador alcalino. A 7 días de curado no se observan dichos compuestos. En la pasta CONTROL no se detecta la presencia de zeolitas en ningún caso. También se observan trazas de cristobalita en las pastas elaboradas con CCAM cuando el curado se realiza en cámara húmeda y con independencia del tipo de tratamiento utilizado para la preparación del activador alcalino.

4.9 Referencias bibliográficas

- [1] A. Favier, G. Habert, J. B. d' Espinose de Lacaillerie, and N. Roussel, "Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 48, pp. 9–16, Jun. 2013.
- [2] John L. Provis and Jannie S. J. van Deventer, Eds., *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [3] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Minerals Engineering*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, Nov. 2007.
- [4] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1305–1314, Jul. 2008.
- [5] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1315–1322, Jul. 2008.
- [6] Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, and Della Roy, *Alkali- Activated Cements and Concretes*. Taylor & Francis, 2006.



- [7] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, and A. Fernández-Jiménez, "A review on alkaline activation: new analytical perspectives," *Materiales de Construcción*, vol. 64, no. 315, 2014.
- [8] W. K. W. Lee and J. S. J. van Deventer, "Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates," *Langmuir*, vol. 19, pp. 8726–8734, 2003.
- [9] I. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdan, and J. S. J. van Deventer, "Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash," *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, pp. 125–135, Enero 2014.
- [10] N. R. Rakhimova, R. Z. Rakhimov, Y. N. Osin, N. I. Naumkina, A. M. Gubaidullina, G. I. Yakovlev, and A. V. Shaybadullina, "Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag–metakaolin cements," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 457, pp. 186–195, Feb. 2015.
- [11] N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić, and R. Petrović, "Physical–mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash–blast furnace slag blends," *Ceramics International*, vol. 41, no. 1, Part B, pp. 1421–1435, Enero 2015.
- [12] K. Celik, C. Meral, A. Petek Gursel, P. K. Mehta, A. Horvath, and P. J. M. Monteiro, "Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder," *Cement and Concrete Composites*, vol. 56, pp. 59–72, Feb. 2015.
- [13] A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, and M. Zajac, "Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder," *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 374–382, Enero 2015.
- [14] A. Tironi, C. C. Castellano, V. L. Bonavetti, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties," *Construction and Building Materials*, vol. 64, pp. 215–221, Agosto 2014.
- [15] L. Reig, M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, "Alkaline Activation of Ceramic Waste Materials," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, no. 4, pp. 729–736, 2013.
- [16] F. Puertas, A. Barba, M. F. Gazulla, M. P. Gómez, M. Palacios, and S. Martínez-Ramírez, "Residuos cerámicos para su posible uso como materia prima en la fabricación de

- clínker de cemento Portland: caracterización y activación alcalina,” *Materiales de Construcción*, vol. 56, no. 281, pp. 73–84, Mar. 2006.
- [17] Maria Antonia Mas Carrión, “Uso de residuos de construcción de gres en la fabricación de conglomerantes inorgánicos,” Trabajo de investigación, Universitat Politècnica de Valencia, 2013.
- [18] Miguel Ángel Sanz Pardo, “Residuos cerámicos: Áridos y conglomerantes reciclados para morteros de activación alcalina,” Trabajo de investigación, Universitat Politècnica de Valencia, 2014.
- [19] L. Reig, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, “Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali-activated porcelain stoneware,” *Construction and Building Materials*, vol. 63, pp. 214–222, Jul. 2014.
- [20] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, “Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste,” *Construction and Building Materials*, vol. 43, pp. 98–106, Jun. 2013.
- [21] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, and M. M. Tashima, “A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement,” *Materials Letters*, vol. 74, no. 0, pp. 223–225, May 2012.
- [22] M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, “Alkali activation of vitreous calcium aluminosilicate derived from glass fiber waste,” *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 1, no. 3, pp. 83–93, 2012.
- [23] J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu, and G. Zhang, “Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 37, pp. 108–118, Mar. 2013.
- [24] Ali Nazari and Arash Famil Rohani, “Alkali-activated geopolymer produced by seeded fly ash and rice husk bark ash,” *Advances in Cement Research*, vol. 24, no. 5, pp. 301–309, 2012.
- [25] P. Chaiyapoom, S. Jiemsirilars, S. Wada, K. Hemra, and P. Thavorniti, “Preparation of geopolymer using fly ash and rice husk silica as raw materials.” 18th International Conference on Composite Materials, South Korea, Agosto-2011.
- [26] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, “Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process,” *Fuel*, vol. 109, pp. 493–502, Jul. 2013.



- [27] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{FCC}$ ratio on mechanical strength and microstructure," *Fuel*, vol. 108, pp. 833–839, Jun. 2013.
- [28] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)," *Materials Letters*, vol. 80, no. 0, pp. 50–52, Agosto 2012.
- [29] N. Bouzón, J. Payá, M. V. Borrachero, L. Soriano, M. M. Tashima, and J. Monzó, "Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders," *Materials Letters*, vol. 115, pp. 72–74, Enero 2014.
- [30] M. M. Tashima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2012.
- [31] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, Agosto 1999.
- [32] J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates," *Chemical Materials*, vol. 17, pp. 2976–2986, 2005.
- [33] A. D. Hounsi, G. L. Lecomte-Nana, G. Djétéli, and P. Blanchart, "Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process," *Construction and Building Materials*, vol. 42, pp. 105–113, May 2013.
- [34] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, and S. Rossignol, "Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations on the formation of a zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 16, pp. 1908–1916, Agosto 2012.
- [35] J. J. Trochez, R. Mejía de Gutiérrez, J. Rivera, and S. A. Bernal, "Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios," *Materiales de Construcción*, vol. 65, no. 317, Mar. 2015.

5_INFLUENCIA DEL HIDRÓXIDO DE POTASIO EN EL ACTIVADOR ALCALINO

Teóricamente, cualquier tipo de metal alcalino podría ser usado para la síntesis de geopolímeros, sin embargo, la mayoría de autores han centrado sus trabajos en el uso de los iones sodio y potasio. Los cationes Na^+ presentan un tamaño menor que el de los cationes K^+ , y contribuyen a la formación de oligómeros de silicato más pequeños (como los monómeros). Por otra parte, y debido a su mayor tamaño, los cationes K^+ favorecen la formación de oligómeros de mayor tamaño con los que el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ se une con mayor facilidad [1–3].

La adición de KOH tiende a incrementar el grado de policondensación en las disoluciones del silicato del metal alcalino, mientras que la adición de NaOH puede incrementar la cantidad de silicatos monoméricos. Generalmente, tanto el Na^+ como el K^+ cambian el grado de policondensación pero de diferente manera, y se ha observado que las reacciones de disolución e ionización se dan a diferentes velocidades [3, 4].

P. Duxson et al [5], afirman que los geopolímeros a base de sodio tienen una velocidad de disolución relativamente alta, y tienen una gran reactividad, de manera que pueden formar compuestos más ordenados. Los geopolímeros a base de potasio tienen una velocidad de policondensación elevada, provocando una menor capacidad para la formación de fases cristalinas.

Los cationes alcalinos intervienen en casi todos los estados de la geopolimerización y en particular durante el proceso de endurecimiento del gel y en la formación de cristales, ya que los cationes contribuyen en la formación de la estructura del geopolímero.

Además, el tipo y la composición del metal alcalino controla el desarrollo de las propiedades mecánicas de los geopolímeros [1, 4, 6, 7].

Por todo ello, y debido a que existe cierta controversia en torno a las propiedades de los conglomerantes con estos dos tipos de iones alcalinos, en el presente capítulo se va a llevar a cabo una comparación de los conglomerantes activados alcalinamente elaborados con KOH respecto a los elaborados con NaOH, estudiados en el Capítulo V_RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Punto V-3 y V-4.

Se han elaborado conglomerantes activados alcalinamente a partir de la mezcla de silicato potásico comercial e hidróxido potásico, denominados CONTROL, así como conglomerantes activados alcalinamente elaborados a partir de activadores alcalinos obtenidos por mezclas de CCAO y KOH. Para la elaboración de estos últimos se ha mantenido la mezcla de KOH, CCAO y H₂O a 65°C durante 24 horas (65C-24h) para la formación del silicato potásico. La materia prima a activar en todos los casos será el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC).

Como fuente de sílice para la elaboración del activador alcalino, se ha decidido utilizar la ceniza de cáscara de arroz original, debido a que, como se muestra en el estudio con NaOH, las diferencias en las propiedades con la CCAm no son significativas en la mayoría de los casos.

El proceso de elaboración de las pastas es el mismo que el seguido cuando se trata de NaOH. Tras la preparación del activador alcalino, tanto si se trata del silicato comercial como del elaborado a partir de la CCA, éste se deja enfriar hasta temperatura ambiente antes de comenzar la reacción de geopolimerización con el FCC.

El uso de KOH o K₂SiO₃ tiene un gran efecto en la reología y en el fraguado de los conglomerantes activados alcalinamente [2], ya que siguiendo las mismas pautas de dosificación que en el caso del NaOH y Na₂SiO₃, las relaciones molares cambian ligeramente (ver tabla V.5.1) debido a que se ha realizado un ajuste en el contenido de agua, disminuyendo la relación agua/conglomerante a 0,45 con el objetivo de conseguir trabajabilidades similares, a las obtenidas con los conglomerantes a base de sodio. Este tipo de comportamiento también ha sido recogido en la literatura [8], para pastas preparadas con activadores basados en potasio, los cuales exhiben un incremento en la trabajabilidad, comparados con los activadores basados en sodio.

$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (molal)	$[\text{K}^+]$ (molal)	Agua/FCC	Agua/ $[\text{K}^+]$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
0,82	7,5	0,45	14,81	1,93

Tabla V.5.1 – Relaciones molares utilizadas en la fabricación de conglomerantes activados alcalinamente utilizando el potasio como ión alcalino

5.1 Propiedades microestructurales

Se ha llevado a cabo un estudio en pastas para analizar la microestructura de los compuestos formados cuando se utiliza el KOH y K_2SiO_3 en la elaboración del activador alcalino. Para ello, se han utilizado distintas técnicas instrumentales como TG, DRX, FTIR y SEM. A continuación, se presenta el estudio de los conglomerantes activados alcalinamente mediante la aplicación de cada una de estas técnicas.

Se han llevado a cabo dos tipos de curado sobre las pastas, tanto de las pastas CONTROL como de las elaboradas a partir de CCA. Por una parte, se ha realizado un curado en cámara húmeda durante 1, 3, 7, 28 y 90 días y por otra parte se ha realizado un curado en baño térmico a 65°C durante 1,3, 7, 28 y 90 días.

5.1.1 Análisis termogravimétrico (TG)

A continuación (Figura V.5.1), se muestra una comparación del análisis termogravimétrico desde 35 hasta 600°C , entre las pastas elaboradas con mezclas de hidróxido de sodio y silicato sódico por un parte y las pastas elaboradas con hidróxido de potasio y silicato potásico por otra, en adelante, para simplificar las denominaremos pastas con sodio y pastas con potasio respectivamente. Para ello, se han seleccionado, por un lado la muestra CONTROL con sodio y la muestra CONTROL con potasio, y por otro lado se ha elegido una pasta cuyo activador alcalino se ha elaborado a partir del tratamiento anteriormente mencionado ($65\text{C}-24\text{h}$) a partir de CCAO, con hidróxido de sodio y con hidróxido de potasio, respectivamente. Todas estas pastas están curadas en cámara húmeda durante 28 días.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

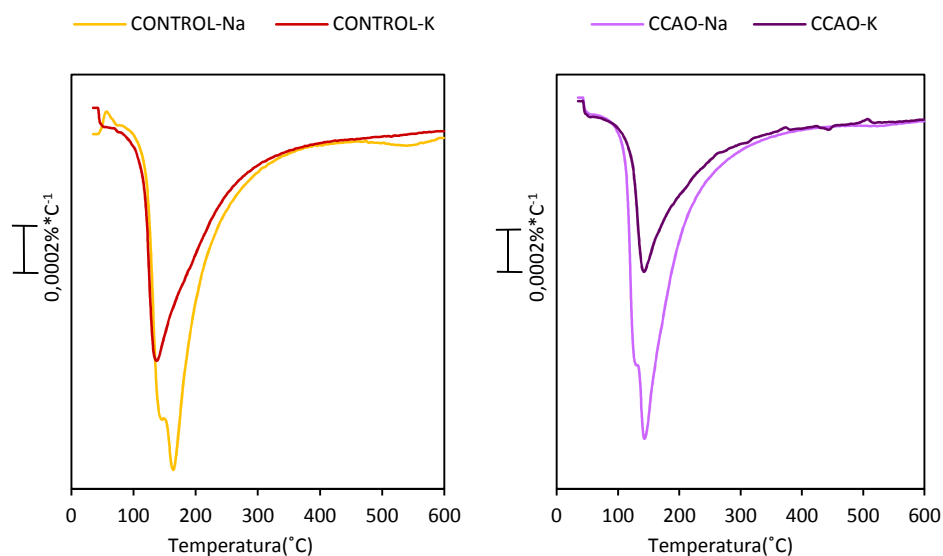


Figura V.5.1 – Curvas DTG de las muestras CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con Na y con K y curadas en cámara húmeda durante 28 días.

Se puede observar de forma general, que en las curvas DTG de las pastas con sodio, se observa un pico ancho con un hombro centrado a 147°C en el caso de la pasta control (control-Na) y a 127°C en el caso de la pasta con sodio y CCAO (CCA0-Na), mientras que el pico se encuentra centrado a 166°C (control-Na) y 145°C (CCA0-Na), respectivamente.

En el caso de las pastas con potasio se observa un único pico sin hombro, centrado a 139°C en el caso de la pasta control-K y a 142°C en la pasta fabricada con CCAO-K. Dichos picos se corresponden con la deshidratación de los productos formados durante el proceso de geopolimerización.

La pérdida de masa en las pastas fabricadas a partir de KOH es menor que en las pastas elaboradas con sodio, de acuerdo a la Tabla V.5.2, donde se muestran los valores de pérdida de masa total de las pastas mencionadas [9].

Control-Na	Control-K	CCA0-Na	CCA0-K
13,68	10,52	14,38	8,38

Tabla V.5.2- Pérdidas de masa total de las pastas CONTROL y CCAO elaboradas con Na y K, a 28 días de curado.

5.1.1.1 Curado en cámara húmeda

En este apartado se estudia mediante análisis térmico hasta 600°C las pastas elaboradas con potasio, tanto la pasta CONTROL como la pasta elaborada a partir de la CCAO, a distintas edades de curado en cámara húmeda.

En la Figura V.5.2, se muestran las curvas DTG para la pasta CONTROL y la pasta 65C-24h, estudiadas a diferentes edades de curado en cámara húmeda, para ver el avance del proceso de geopolimerización.

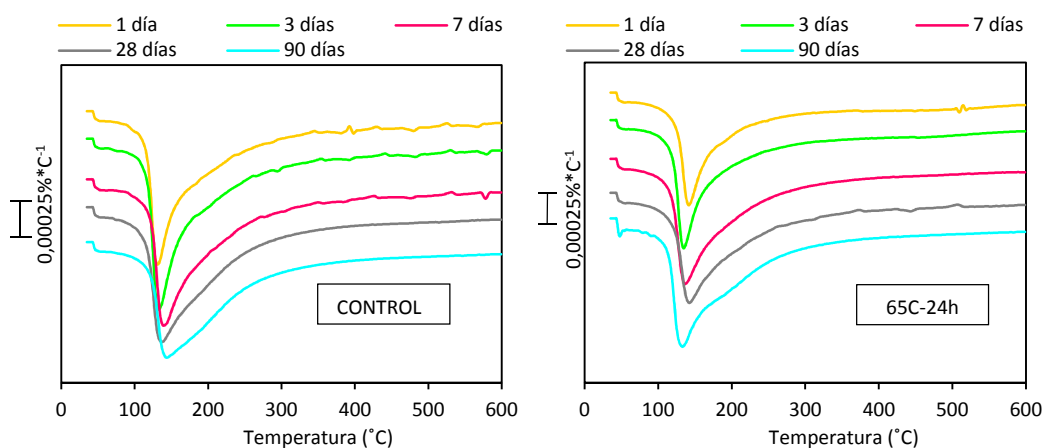


Figura V.5.2 – Curvas DTG de las pastas CONTROL y 65C-24h, elaboradas con K y curadas a temperatura ambiente

Se observa, para todas las muestras, el pico único comentado anteriormente centrado entre 100 y 200°C característico de los conglomerantes activados alcalinamente. A medida que avanza el proceso de geopolimerización, se observa que este pico se va ensanchando, probablemente debido al solapamiento de la deshidratación de distintos productos o incluso debido a la dificultad de que el H₂O y los grupos OH⁻ se liberen de la matriz a la cual están unidos [10].

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

En la Tabla V.5.3, se presentan las pérdidas de masa total (%) de las muestras para el intervalo de temperaturas entre 35 y 600°C.

Tiempo (días)	CONTROL	CCAO-65C-24h
1	9,76	6,68
3	10,49	7,73
7	10,47	9,18
28	10,52	8,38
90	10,67	9,95

Tabla V.5.3- Pérdida de masa total (%) para la pasta CONTROL y 65C-24h curadas en cámara húmeda

A medida que avanza el proceso de geopolimerización con el tiempo, se observa un ligero aumento en las pérdidas de masa de los conglomerantes formados.

Dichas pérdidas, son superiores para la pasta CONTROL que para la pasta 65C-24h, probablemente debidas a un mayor grado de reacción y/o a un incremento en el ordenamiento del gel formado.

El hecho de que los valores de pérdida de masa sean inferiores en los conglomerantes activados a partir de potasio, se podría deber a que, a pesar de su elevada alcalinidad, el KOH presenta una menor capacidad de liberar monómeros de silicio y aluminio que el NaOH[5, 6].

Se han realizado medidas de conductividad eléctrica a las pastas con potasio, al igual que para las pastas elaboradas con sodio. En el caso de las pastas elaboradas con CCAO, se han comparado teniendo en cuenta el mismo tratamiento utilizado para la elaboración del activador alcalino (65C-24h).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla V.5.4. Al igual que ocurre con las pastas elaboradas con sodio, se produce una disminución de la conductividad eléctrica de 3 a 90 días de curado en cámara húmeda, aunque para 28 días, el valor de la conductividad eléctrica es ligeramente superior al de 90 días.

Este hecho indica que la reacción evoluciona con el tiempo. Los valores obtenidos son inferiores a los obtenidos en las pastas con sodio para una misma edad de curado.

Tiempo de curado (días)	CONTROL-K	CONTROL-Na	CCAO-K	CCAO-Na
3	3,35	12,17	4,56	
28	2,35	6,42	1,88	3,6
90	2,48	5,16	2,6	

Tabla V.5.4 – Valores de conductividad eléctrica de las pastas CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con Na y K y curadas en cámara húmeda

5.1.1.2 Curado en baño térmico a 65°C

En la Figura V.5.3, se presentan las curvas DTG de la pasta CONTROL y CCAO-65C-24h a distintas edades de curado en baño térmico a 65°C. Del análisis de dichas curvas DTG se puede concluir:

A 1 día de curado la forma de las curvas es muy similar a las obtenidas en las pastas curadas a temperatura ambiente. Se observa un solo pico centrado a 132°C en el caso de la muestra control y a 138°C en la muestra activada a 65°C-24 h.

A medida que aumenta el tiempo de curado, el pico se va desdoblando, de manera que a 28 y 90 días el rango de temperaturas en la que se observan pérdidas de masa aumenta de 100-150°C a 1 día de curado hasta 100-270 °C a 90 días de curado. Este desdoblamiento se podría atribuir a la formación de otros tipos de compuestos hidratados de naturaleza zeolítica [11].

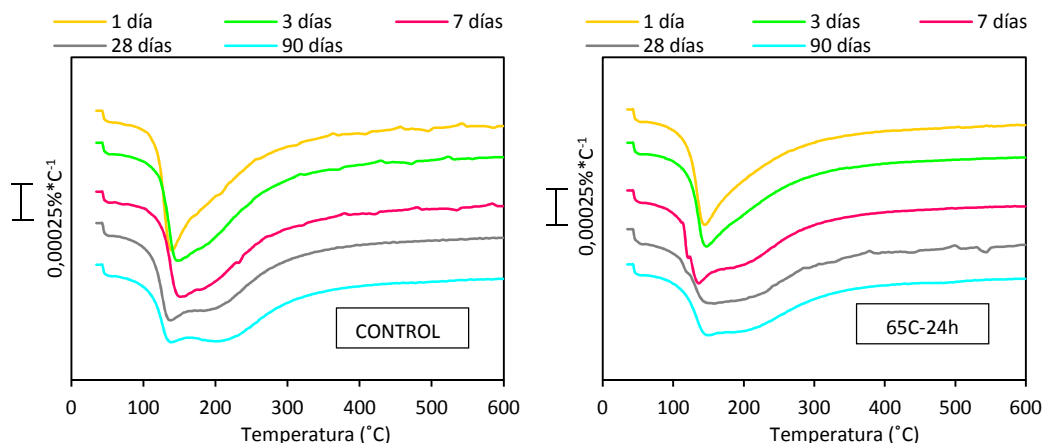


Figura V.5.3 – Curvas DTG de las pastas CONTROL y 65C-24h, elaboradas con K y curadas en baño térmico a 65°C

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

En la Tabla V.5.5, se muestra la evolución de las pérdidas de masa total (%) para la pasta CONTROL y CCAO-65C-24h a medida que avanza el tiempo de curado en baño a 65 °C.

Tiempo (días)	CONTROL	CCAO-65C-24h
1	9,66	7,85
3	9,42	7,65
7	8,87	8,03
28	8,97	7,25
90	8,48	7,21

Tabla V.5.5- Pérdida de masa total (%) para la pasta CONTROL y 65C-24h curadas en baño térmico a 65 °C

Cabe destacar, que en este caso no se produce un aumento en la pérdida de masa con el tiempo de curado, lo que se podría atribuir a que debido a la temperatura de curado la matriz evoluciona más rápidamente, y por ello, no aumentan la cantidad de productos tipo gel. Este hecho puede estar de acuerdo con la estabilización de las resistencias mecánicas de los morteros fabricados, cuando se curan a temperatura y que se verán en apartados siguientes.

Por tanto, el hecho de que no se perciba un aumento en la pérdida de masa de los conglomerantes activados con potasio, podría deberse a que el curado a elevada temperatura y con una humedad relativa elevada, podría estabilizar la estructura del gel en vez de favorecer la formación de mayor cantidad de productos de reacción[12].

5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Al igual que con las pastas elaboradas con sodio, se ha utilizado, para las pastas elaboradas con potasio, la técnica de difracción de rayos X para observar la mineralogía de los productos que se forman a medida que avanza la reacción de geopolimerización y para ver las diferencias en cuanto a microestructura con las pastas elaboradas con sodio.

En la Figura V.5.4, se observan los difractogramas de las pastas control con sodio (línea roja) y control con potasio (línea negra), curadas en baño térmico a 65 °C durante 3 días.

Como se puede observar, los difractogramas de ambas pastas presentan diferencias importantes. A pesar de ello, ambos tienen picos comunes de compuestos mineralógicos como el cuarzo (Q: SiO₂); albita (A: NaAlSi₃O₈) y la mullita (M: 3SiO₂.2Al₂O₃).

La principal diferencia radica en la desviación de la línea base, indicativa del contenido de material amorfo del material. Ambas experimentan una desviación de la línea base entre $2\theta = 23-38^\circ$, pero la desviación de la línea base de la pasta activada con potasio es significativamente mayor que la desviación en el difractograma de la pasta de sodio. Eso significa que el carácter amorfo de los productos de reacción es mayor.

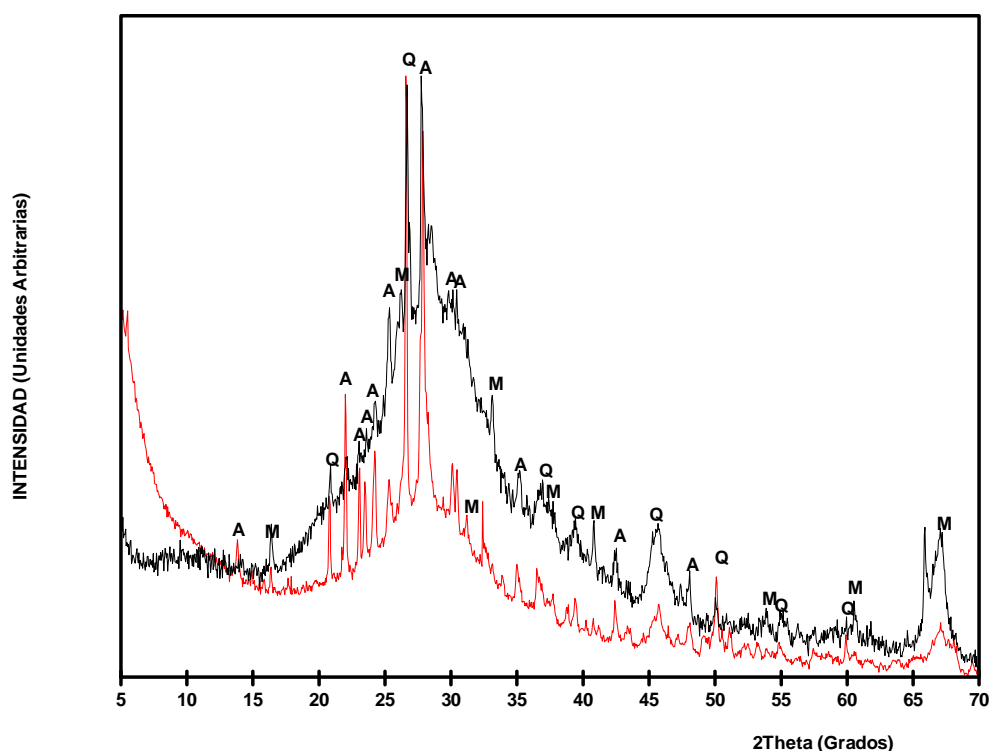


Figura V.5.4 – Diffractogramas de las pastas control con sodio (línea roja) y control con potasio (línea negra) curadas en baño térmico a 65°C durante 3 días. Q: cuarzo, A: Albita, M: mullita

En la figura V.5.5 se muestra el difractograma de la pasta activada con potasio. En ella podemos mostrar que además de estos compuestos se detectan trazas de zeolitas. También se detectan trazas de la zeolita P-K ($Z: \text{K}_5.7\text{Al}_5.7\text{Si}_{10.3}\text{O}_{32}.8\text{H}_2\text{O}$). M. M. Tashima et al [13], encontraron zeolitas similares en la activación de FCC con $\text{KOH}/\text{K}_2\text{SiO}_3$ con distinta dosificación a la empleada en estas pastas.

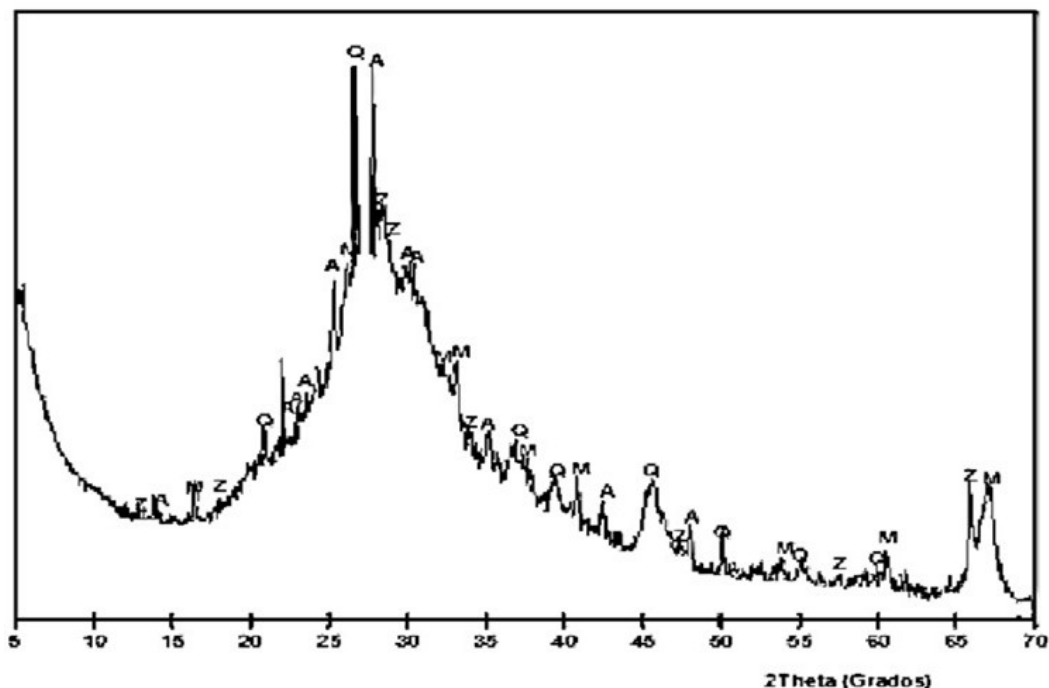


Figura V.5.5 – Difractograma correspondiente a la pasta control activada con potasio, curada a 3 días en baño térmico a 65°C. Q: cuarzo, A: Albita, M: Mullita, Z: zeolita P-K

5.1.2.1 Curado en cámara húmeda

En la figura V.5.6 se grafican los difractogramas de las pastas curadas a 3 días en cámara húmeda. Se trata de la pasta control-K y la pasta activada con mezcla CCAO/KOH (65°C-24h).

Nuevamente se observa una gran desviación de la línea base en el rango $2\theta = 17-35^\circ$ en las dos pastas, indicativo de la formación de productos de reacción tipo gel. Sobre esa línea aparecen superpuestos picos debido a los compuestos mineralógicos minoritarios en el FCC, utilizado como precursor: albita (A), cuarzo (Q) y la mullita (M). También se detectan trazas del producto zeolítico tipo P-K (Z), cuyos picos principales se encuentran a $2\theta = 28,13$ y $28,52^\circ$.

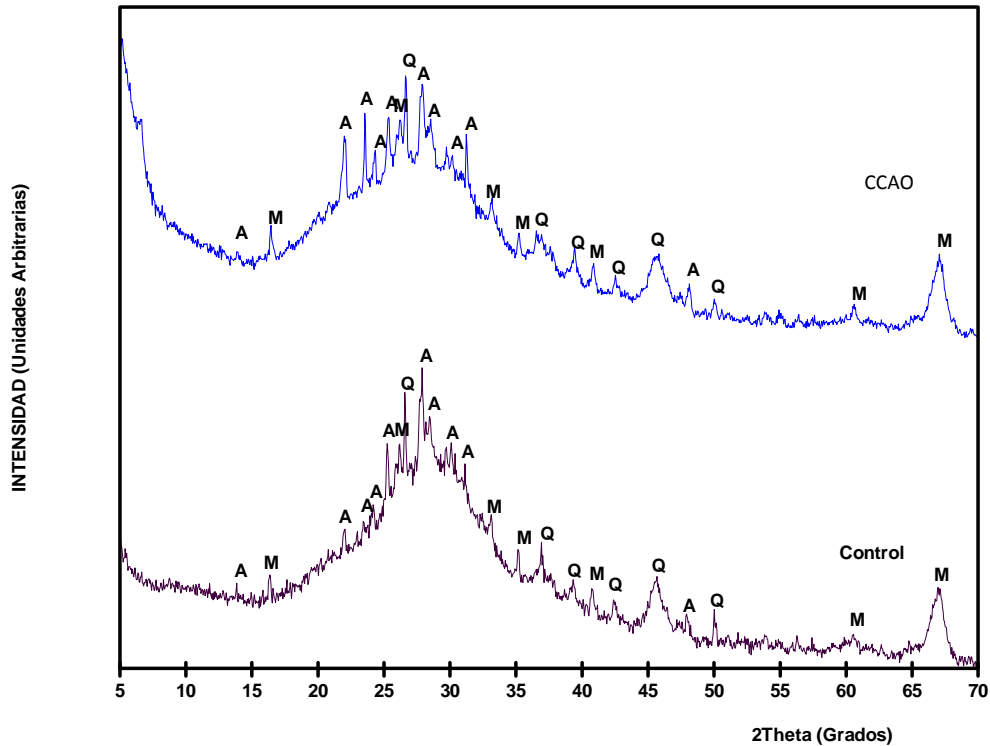


Figura V.5.6 – Difractogramas de las pastas control-k y CCAO-k (65C-24h) curadas en cámara húmeda durante 3 días. A: Albite, M: Mullita, Q: cuarzo.

Se observa que los difractogramas no se modifican sustancialmente con el tiempo de curado, observándose los picos de los mismos productos cristalinos y la fuerte desviación de la línea base (figura V.5.7). Únicamente se puede comprobar que a 90 días si se observan los picos debidos a la zeolita P-K ($2\theta = 28,13$ y $28,54^\circ$).

En la figura V.5.7 se encuentran remarcados con un círculo. Con la evolución con el tiempo de curado parece que se produzca la formación de dichos productos.

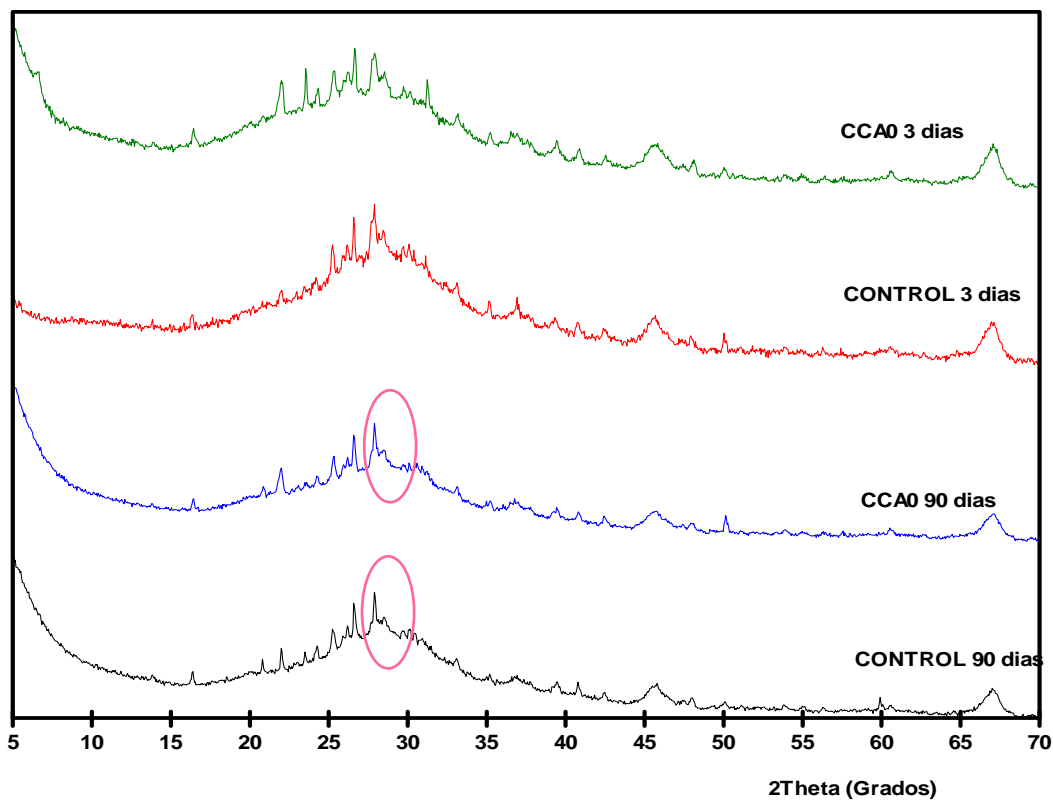


Figura V.5.7 – Difractogramas correspondientes a las pastas CONTROL-k y CCAO-k, curadas a 3 y 90 días en cámara húmeda

5.1.2.2 Curado en baño térmico a 65°C

En la figura V.5.8 se recogen los difractogramas de las pastas control-K y CCAO-K curadas a 3 días en baño térmico a 65°C. En ellas es posible observar otra vez la gran desviación de la línea base en ambas gráficas y los picos correspondientes a los productos cristalinos observados. Otra vez es posible detectar la zeolita P-K, detectada anteriormente en las pastas a 90 días de curado a temperatura ambiente.

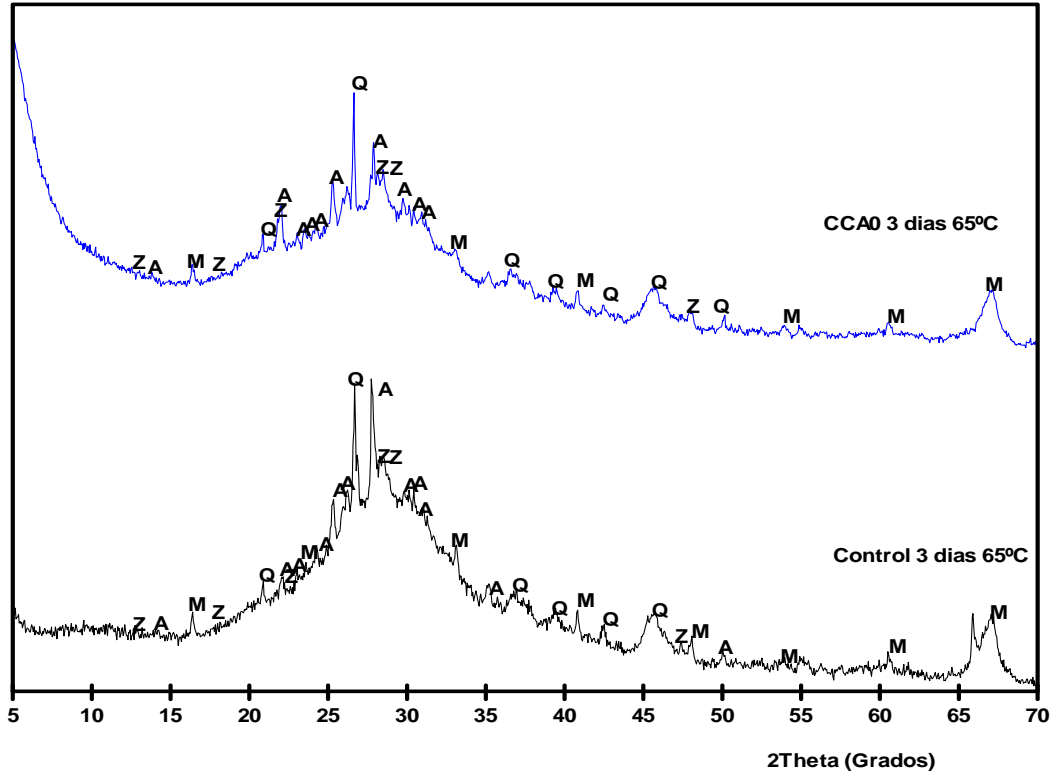


Figura V.5.8 – Difractogramas correspondientes a las pastas Control-k y CCAO-k curadas en baño térmico a 65°C durante 3 días. Q: cuarzo, M: mullita, A: Albita, Z: zeolita P-K

Por último, en la figura V.5.9 se muestran los difractogramas de la pasta CCAO-K curada a 90 días en cámara húmeda (línea azul) y la misma pasta CCAO-K curada en baño térmico durante 90 días (línea negra), con el fin de realizar una comparación entre ambos tipos de curado.

Como se puede observar, son muy similares, por lo que no parece que la temperatura afecte a estas pastas a tiempos largos de curado.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

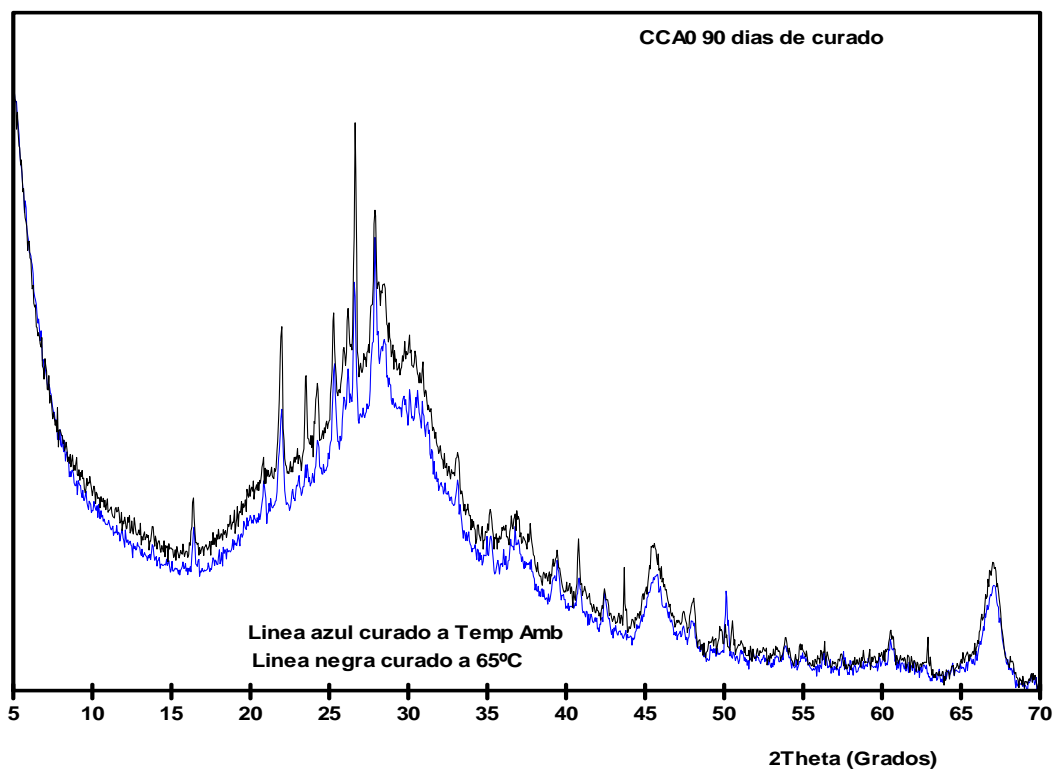


Figura V.5.9 – Difractogramas correspondientes a la pasta CCAO-K curada en cámara húmeda (línea azul) y en baño térmico (línea negra) durante 90 días.

A continuación, se presenta en la tabla V.5.6, un resumen con los compuestos cristalinos detectados mediante la técnica de difracción de rayos X aplicada sobre las distintas pastas con distintos tipos de curado.

Pastas	Tipo de curado			
	65°C-3d	65°C-90d	Cám.húm.3d	Cám. Húm.90d
CONTROL-K	Q, A, M, Zeolita P-K		Q, A, M	Q, A, M, Zeolita P-K
CONTROL-Na	Q, A, M			
CCA0-65C-24h-K	Q, A, M, Zeolita P-K	Q, A, M, Zeolita P-K	Q, A, M	Q, A, M, Zeolita P-K

Tabla V.5.6 – Compuestos cristalinos detectados en las pastas estudiadas

5.1.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Con la espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier se ha obtenido información sobre los tipos de enlaces químicos presentes en los conglomerantes formados a partir de la activación alcalina del FCC con soluciones de potasio y a su vez, se ha podido realizar una comparación con los conglomerantes elaborados con sodio en el activador alcalino.

Para ver la diferencia entre un espectro de infrarrojo de un conglomerante activado alcalinamente a partir de una solución de sodio y uno elaborado a partir de una solución de potasio, se han seleccionado la muestra CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con ambas soluciones y curadas en cámara húmeda durante 28 días, como se muestra en la Figura V.5.10. De acuerdo a lo comentado en el Capítulo V_4, la modificación en las bandas respecto a los materiales de partida es un indicativo de la formación de nuevas estructuras.

De la misma forma que ocurre en las pastas activadas con soluciones de sodio, la principal alteración observada en las pastas activadas con potasio respecto al espectro de infrarrojo del FCC es el desplazamiento de las bandas localizadas en torno a 1000 cm^{-1} y 460 cm^{-1} . Dicho desplazamiento es un indicativo de la formación de nuevos compuestos, posiblemente los geles tipo K-A-S-H.

Respecto a la banda centrada en 1070 cm^{-1} para el FCC y en 1050 cm^{-1} para la CCA, atribuida a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O-Si y/o Si-O-Al, cabe destacar que se encuentra desplazada hacia valores de menor frecuencia alcanzando 980 cm^{-1} . Este fenómeno sucede también en los conglomerantes activados con soluciones de sodio.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

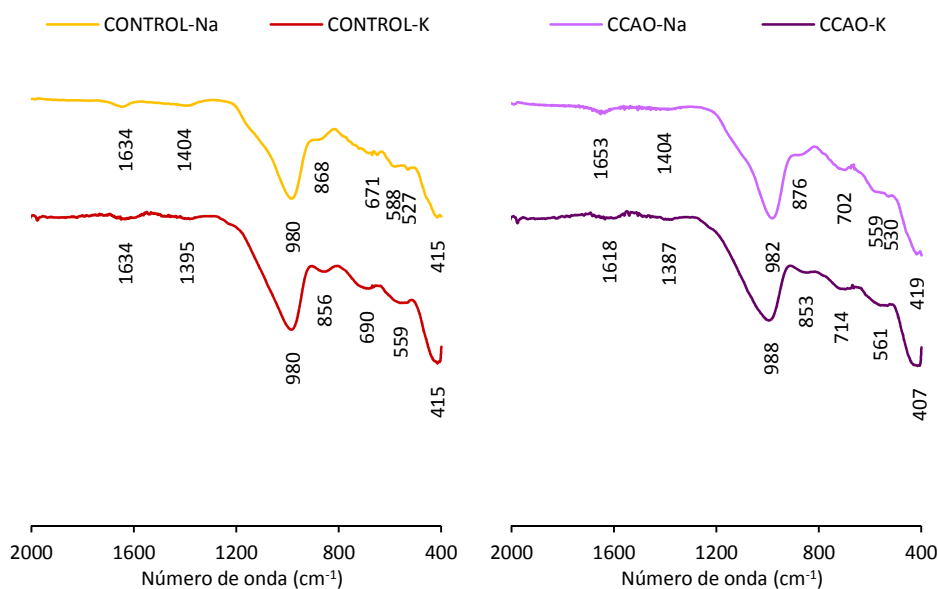


Figura V.5.10 – FTIR de las muestras CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con soluciones de sodio y potasio y curadas en cámara húmeda durante 28 días.

Si se comparan los espectros de Infrarrojo obtenidos para las muestras activadas con potasio y los conglomerantes activados con sodio, se puede observar que son similares y que en ambos casos se presentan variaciones de frecuencias de vibración respecto a las materias primas (FCC y CCA).

En el caso de los conglomerantes activados con potasio, entre las frecuencias de 800 cm^{-1} a 500 cm^{-1} se observan tres bandas mejor definidas que en el caso de los conglomerantes activados con sodio.

5.1.3.1 Curado en cámara húmeda

A continuación, en la Figura V.5.11 se observan los espectros de IR para la pasta CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con soluciones de potasio y curadas en cámara húmeda. Se puede observar que los espectros son muy similares para los dos tipos de muestras y no se observan grandes cambios con el tiempo de curado.

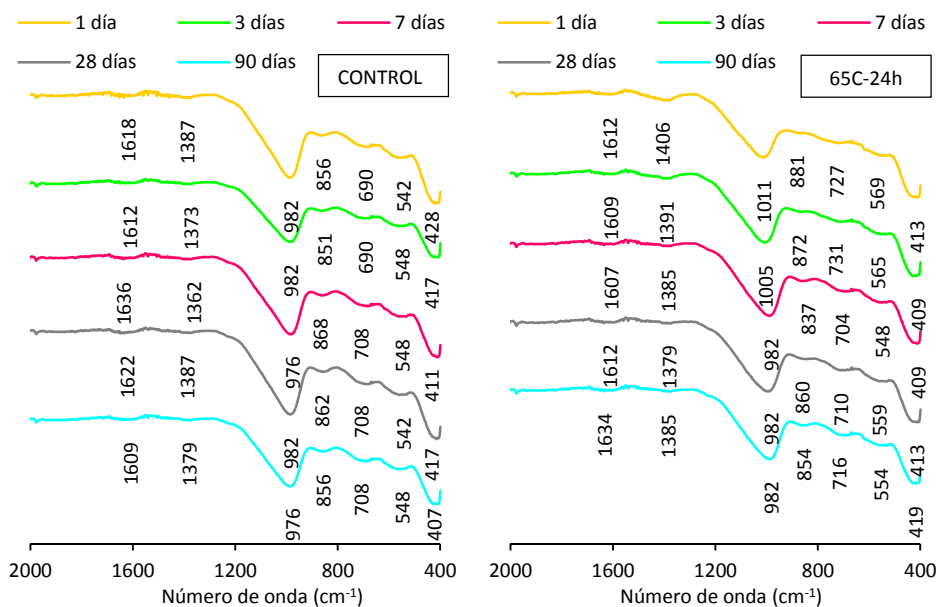


Figura V.5.11 – FTIR de las muestras CONTROL y 65C-24h curadas en cámara húmeda durante 1, 3, 7, 28 y 90 días.

La banda localizada en ambas pastas en torno a 980 cm^{-1} que es atribuida a los enlaces Si-O-Al y/o Si-O-Si como se ha mencionado anteriormente, presenta una menor intensidad en los conglomerantes activados con soluciones de potasio que en los conglomerantes activados con soluciones de sodio (Capítulo V_4, Punto 4.5.1). Esta diferencia podría ser debida a una mejor dilución del FCC en presencia de potasio que en presencia de sodio, al igual que ocurre en otros trabajos de investigación en los que se utiliza el metacaolín como materia prima a activar [14]. De acuerdo a este trabajo, el potasio muestra un gran radio iónico, por lo que puede formar un mayor número de enlaces que el sodio y por lo tanto, presentar una mejor reactividad en contacto con la materia prima.

5.1.3.2 Curado en baño térmico a 65°C

Cuando se lleva a cabo un curado en baño térmico a 65°C , los espectros de IR no presentan cambios respecto a los espectros derivados de los conglomerantes curados en cámara húmeda, como se observa en la Figura V.5.12.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

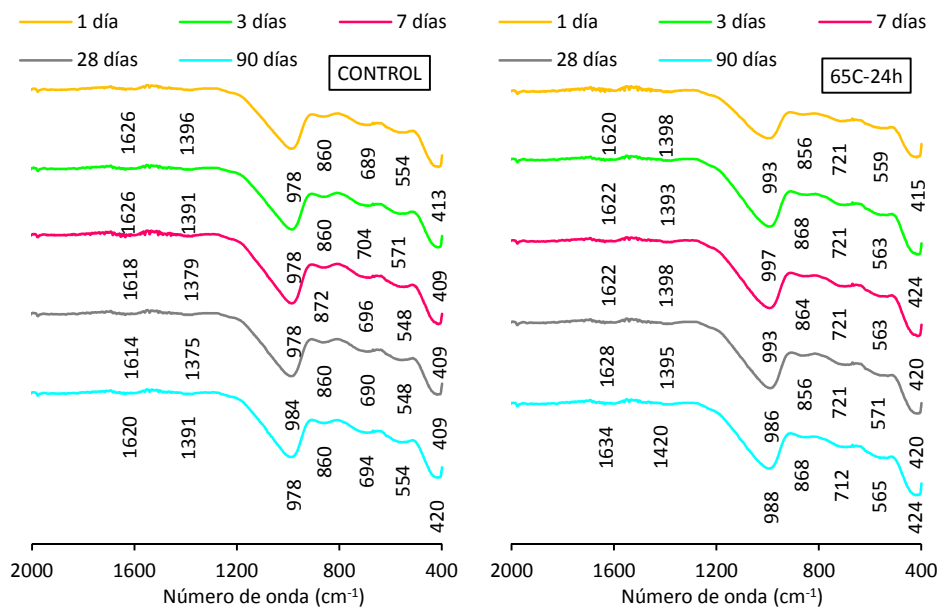


Figura V.5.12 – FTIR de las muestras CONTROL y 65C-24h curadas en baño térmico a 65°C durante 1, 3, 7, 28 y 90 días.

5.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5.1.4.1 Curado en cámara húmeda

Utilizando la microscopía electrónica de barrido ha sido posible visualizar el aspecto, la textura y la morfología de los conglomerantes activados con soluciones de potasio. En la Figura V.5.13 se muestran las micrografías correspondientes a la pasta CONTROL curadas en cámara húmeda.

Se han seleccionado las micrografías correspondientes a los días extremos de curado, es decir, a 3 y 90 días, para ver cómo evoluciona la microestructura de la muestra con el tiempo.

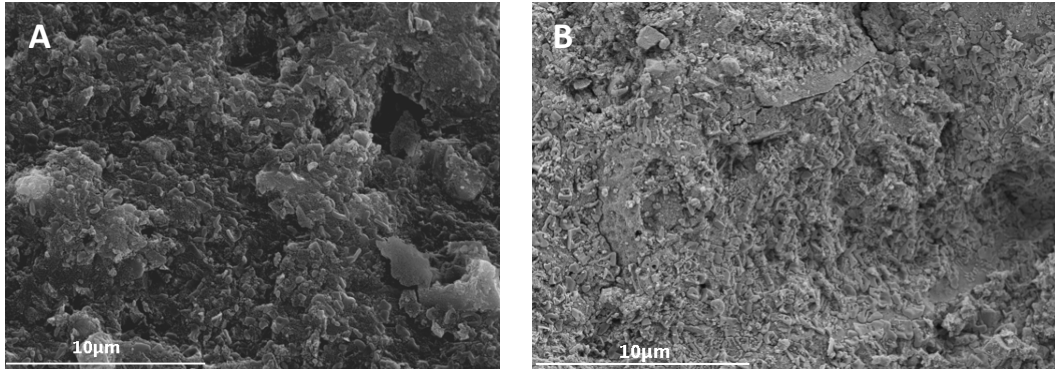


Figura V.5.13 – Micrografías correspondientes a la pasta CONTROL curada en cámara húmeda: A) 3 días; B) 90 días

Se puede observar en la Figura V.5.13 – A, una microestructura amorfa con la formación de pequeñas partículas cristalinas dispersas que a medida que aumenta el tiempo de curado se pueden ver en mayor cantidad. Estas partículas no presentan una forma definida. En este caso, si se puede detectar una pequeña evolución con el tiempo de curado que no se apreciaba en los conglomerantes activados con soluciones de sodio.

En la Figura V.5.14, se muestran las micrografías para las pastas CCAO-65C-24h curadas en cámara húmeda durante 3 y 90 días.

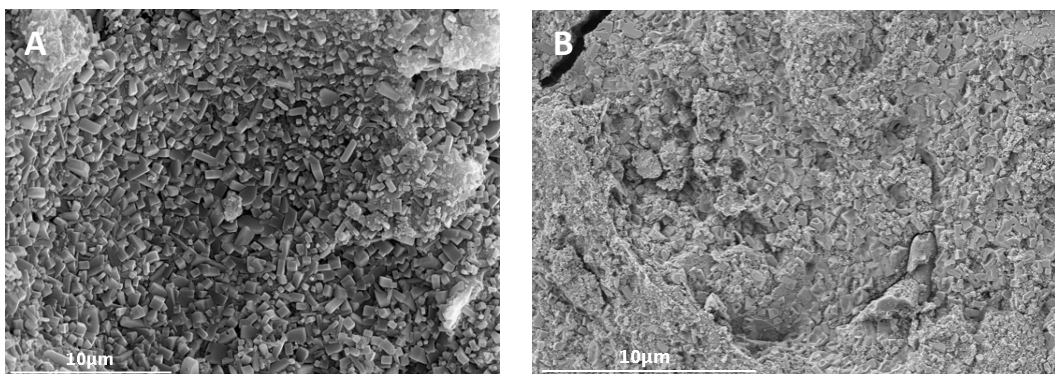


Figura V.5.14 – Micrografías correspondientes a la pasta CCAO-65C-24h curada en cámara húmeda: A) 3 días; B) 90 días

Se observa que con tan solo 3 días de curado la matriz presenta gran cantidad de estructuras cristalinas que podrían atribuirse a estructuras tipo zeolita o a

carbonataciones de la pasta, aunque en este caso, no ha sido posible detectar ninguna de estas formaciones mediante DRX.

A 90 días de curado se puede observar una estructura más amorfa que hace que la estructura zeolítica se vea menos definida. A pesar de estas estructuras, la matriz constituida por el gel geopolimérico se muestra compacta.

La presencia de zeolitas no implica una reducción de la resistencia mecánica de las muestras[11].

Cabe destacar, que tanto para la pasta CONTROL como para la pasta CCAO-65C-24h las micrografías obtenidas son diferentes a sus homólogas activadas con soluciones de sodio, ya que en este caso se observa la formación de estructuras cristalinas que en el caso de los conglomerantes activados con soluciones de sodio no se detectaron.

También podría afirmarse que se observa una matriz más compacta en el caso de los conglomerantes activados a partir de soluciones de sodio.

5.1.4.2 Curado en baño térmico a 65°C

A continuación, se muestra la Figura V.5.15 donde se observan las micrografías correspondientes a la pasta CONTROL curada en baño térmico a 65°C durante 3 y 90 días.

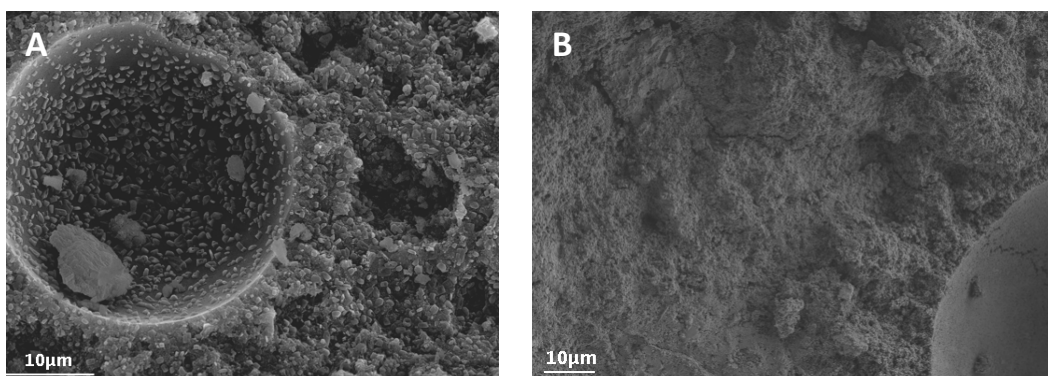


Figura V.5.15 – Micrografías correspondientes a la pasta CONTROL curada en baño térmico a 65°C: A) 3 días; B) 90 días

Se detectan cavidades vacías de forma esférica, asociadas con la disolución parcial del FCC durante la reacción de geopolimerización, donde las partículas de FCC sin reaccionar no están unidas al gel geopolimérico y pudieron haberse desprendido durante la preparación de la muestra para el análisis de microscopia.

En la Figura V.5.15- A se detecta la formación de partículas cristalinas probablemente de origen zeolítico, de acuerdo con los resultados de DRX en el interior de la cavidad, así como distribuidas de forma homogénea por la matriz geopolimérica.

Por el contrario, en la Figura V.5.15 –B, no se observan este tipo de estructuras, presentándose una matriz más densa y bastante polimerizada. A 28 días de curado, estas formaciones cristalinas tampoco se detectan en la microestructura de la pasta.

Cabe destacar, que se puede observar una estructura más densa que en el caso de la pasta CONTROL con soluciones de sodio.

La Figura V.5.16 muestra las micrografías correspondientes a la pasta CCAO-65C-24h curadas en baño térmico a 65°C durante 3 y 90 días.

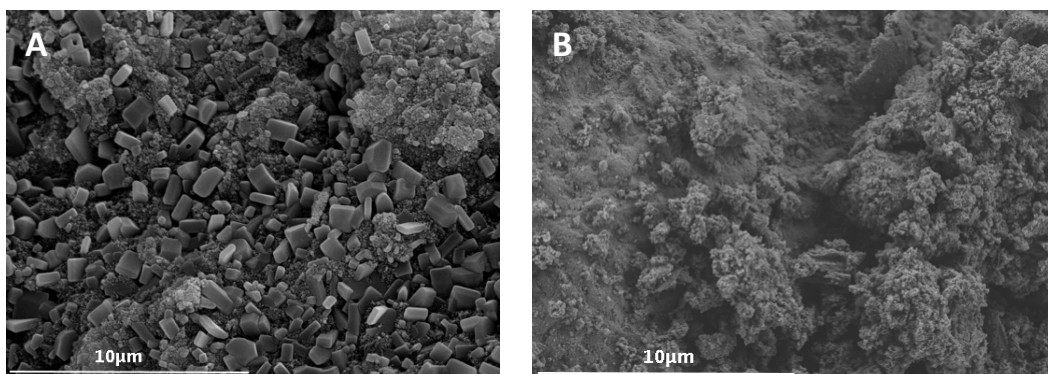


Figura V.5.16 – Micrografías correspondientes a la pasta CCAO-65C-24h curada en baño térmico a 65°C: A) 3 días; B) 90 días

Al igual que ocurre en el caso anterior, cuando los conglomerantes activados con soluciones de potasio se someten a un curado a alta temperatura, las formaciones cristalinas que se detectan a tiempos cortos, desaparecen a tiempos largos de curado.

En este caso, se observa una matriz más porosa a 90 días que en el caso de pasta CONTROL.

Cabe destacar que en el caso de las pastas activadas a partir de CCAO, ni en el caso de las pastas curadas a temperatura ambiente ni las curadas en baño térmico, ha sido posible detectar ni por DRX ni en SEM, partículas debidas la CCAO sin disolver.

El tratamiento ha permitido, disolver la mayor parte de la sílice que contiene la CCAO y el resto de impurezas de este material (carbón, etc.) se incorporan a la matriz conglomerante, sin aparentemente crear discontinuidades en la matriz.

5.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los morteros elaborados con soluciones de potasio fueron determinadas tras dos tipos de curado.

El curado en cámara húmeda durante 7 y 28 días y el curado en baño térmico a 65°C durante 1 y 3 días.

Los valores de resistencias mecánicas se presentan en el ANEXO III de la presente tesis doctoral.

5.2.1 Curado en cámara húmeda

En la Figura V.5.17, se muestran los resultados obtenidos de resistencia a flexión y compresión, de los morteros CONTROL y CCAO-65C-24h elaborados con soluciones de potasio.

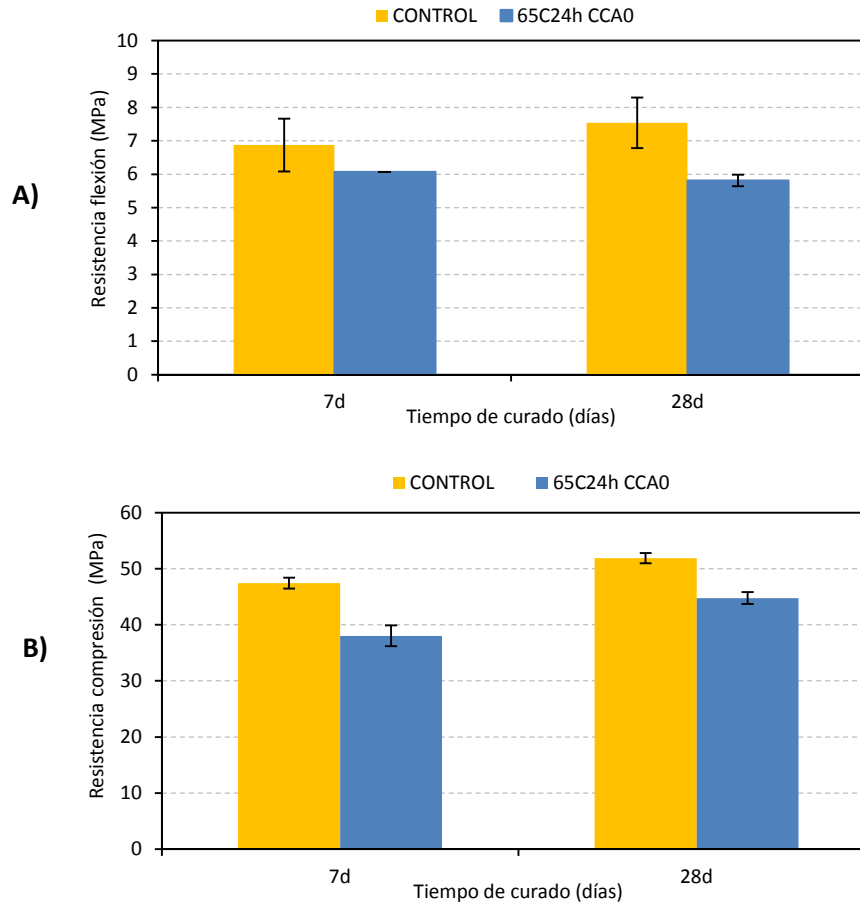


Figura V.5.17 – Variación de la resistencia mecánica (MPa) a flexión (A) y a compresión (B) de los morteros CONTROL y CCAO-65C-24h elaborados con KOH y curados en cámara húmeda.

Se puede observar, que tanto la resistencia a flexión como la resistencia a compresión del mortero CONTROL es superior a la del mortero CCAO-65C-24h, y para ambos casos dichos valores se incrementan con el tiempo de curado.

En las Figuras V.5.18 y V.5.19 , se muestran los valores de resistencias a flexión y compresión de los conglomerantes activados con soluciones de sodio y los conglomerantes activados con soluciones de potasio durante 7 y 28 días de curado en cámara húmeda.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

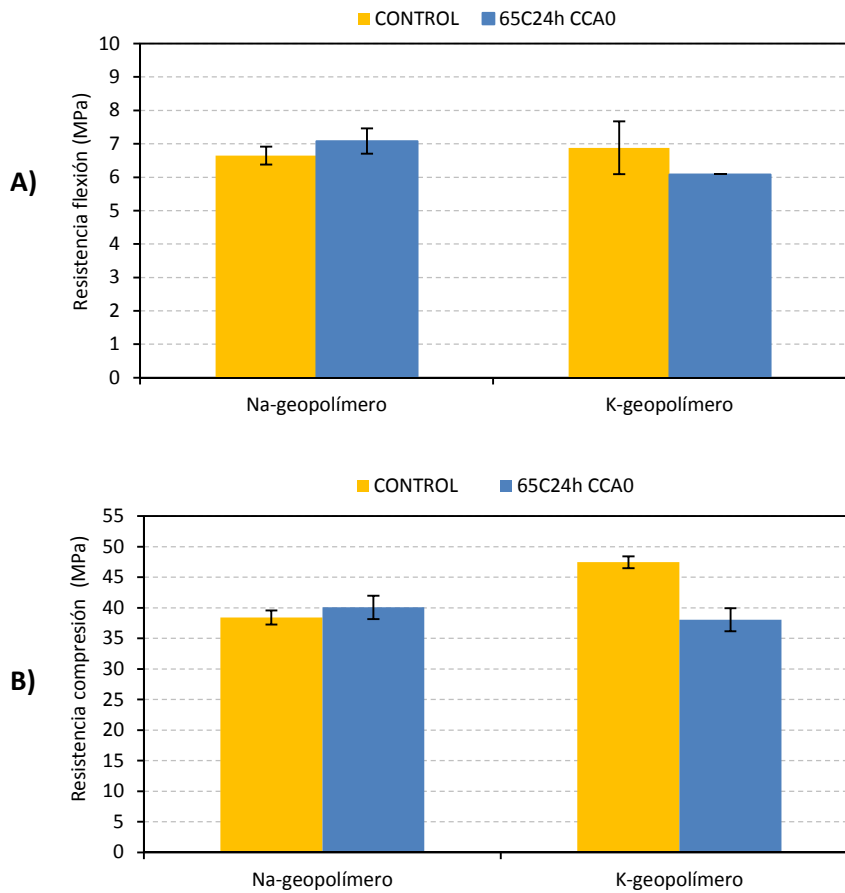


Figura V.5.18 – Valores de resistencias mecánicas (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los conglomerantes activados con sodio y potasio a 7 días de curado en cámara húmeda

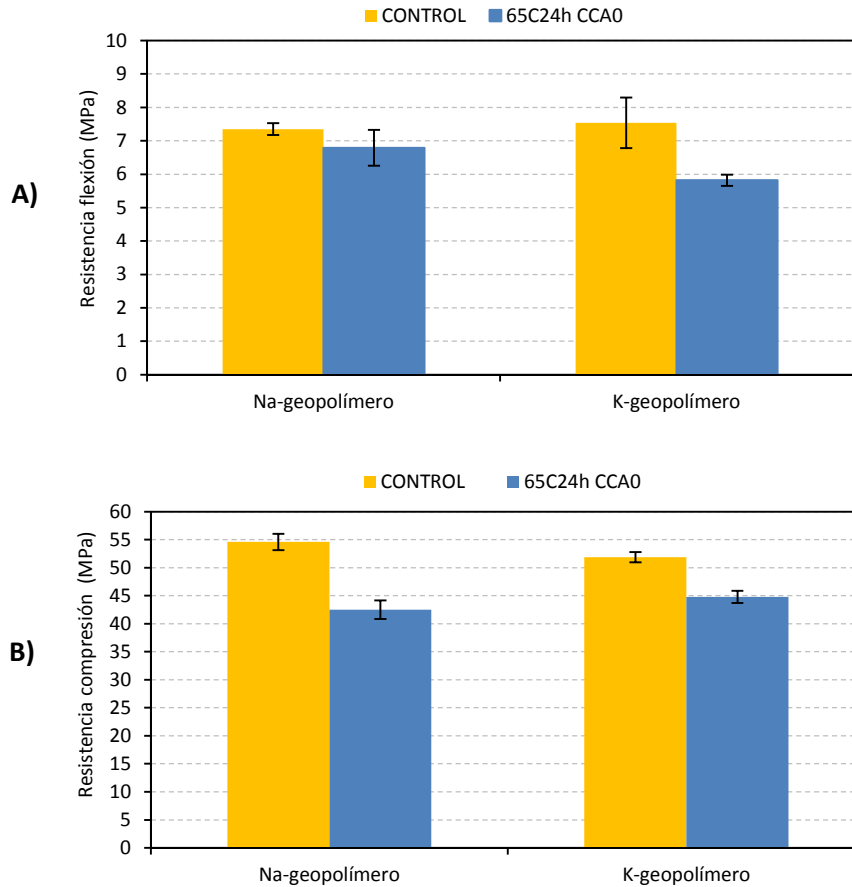


Figura V.5.19 – Valores de resistencias mecánicas (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los conglomerantes activados con sodio y potasio a 28 días de curado en cámara húmeda

Se puede observar, que a 7 días de curado, los valores de resistencia a flexión de los morteros CONTROL y CCAO-65C-24h tanto activados con soluciones de sodio como con soluciones de potasio son similares, mientras que los valores de compresión difieren ligeramente.

Por ejemplo, en el caso del mortero CONTROL, la resistencia a compresión del mortero activado con soluciones de potasio es superior a la del mortero activado con sodio. Sin embargo, para el caso del mortero CCAO-65C-24h sucede lo contrario, aunque los valores no difieren en gran medida.

A 28 días de curado, la resistencia a compresión presenta valores similares tanto para morteros activados con sodio como para morteros activados con potasio.

Cabe destacar que para ambos casos, la resistencia del mortero CONTROL es superior a la del mortero CCAO-65C-24h.

De forma general, cuando el curado es a temperatura ambiente se obtienen mejores resultados de resistencia mecánica para morteros activados con soluciones de potasio, pero en este caso, se podría afirmar, que las resistencias mecánicas son similares a las de los morteros activados con sodio a pesar de que las pérdidas de masa son menores.

Esto podría ser debido a que los conglomerantes activados alcalinamente con potasio, presentan un mayor grado de condensación que los elaborados con sodio [3].

5.2.2 Curado en baño térmico a 65°C

El curado en baño térmico a 65°C de los conglomerantes activados con soluciones de potasio, se ha llevado a cabo durante 1 y 3 días.

En la Figura V.5.20, se muestran los resultados de resistencia a flexión y compresión obtenidos a partir de los morteros CONTROL y CCAO-65C-24h, curados en baño térmico durante 1 y 3 días

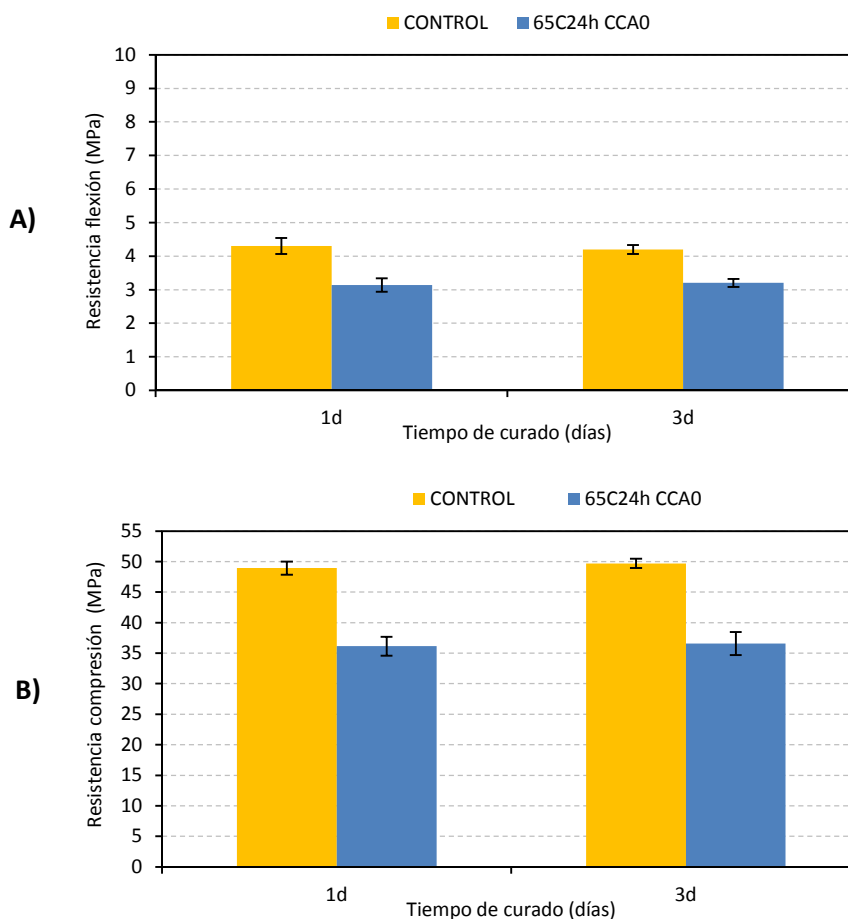


Figura V.5.20 – Resistencia mecánica (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los morteros CONTROL y CCAO-65C-24h elaborados con KOH y curados en baño térmico a 65°C

Se puede observar, que al igual que en el caso del curado en cámara húmeda, los valores de resistencia mecánica del mortero CONTROL, son superiores a los obtenidos con el mortero CCAO-65C-24h. En este caso no se observa un aumento significativo de la resistencia entre uno y tres días de curado.

Cabe destacar, que el curado a 65°C no incrementa sustancialmente la resistencia a compresión respecto a los valores obtenidos en cámara húmeda. De acuerdo a J. G. S. van Jaarsveld et al [12], que afirma que un curado a elevada temperatura por más de dos horas, parece no afectar de forma positiva al desarrollo de resistencias mecánicas.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

Sin embargo, la resistencia a flexión sí se vería afectada por la temperatura de curado, siendo mayor en los curados a 65°C.

En las figuras V.5.21 y V.5.22, se muestran los valores de resistencia a flexión y compresión de los morteros elaborados con soluciones de potasio y de los morteros elaborados con soluciones de sodio. En este caso se comparan los morteros CONTROL.

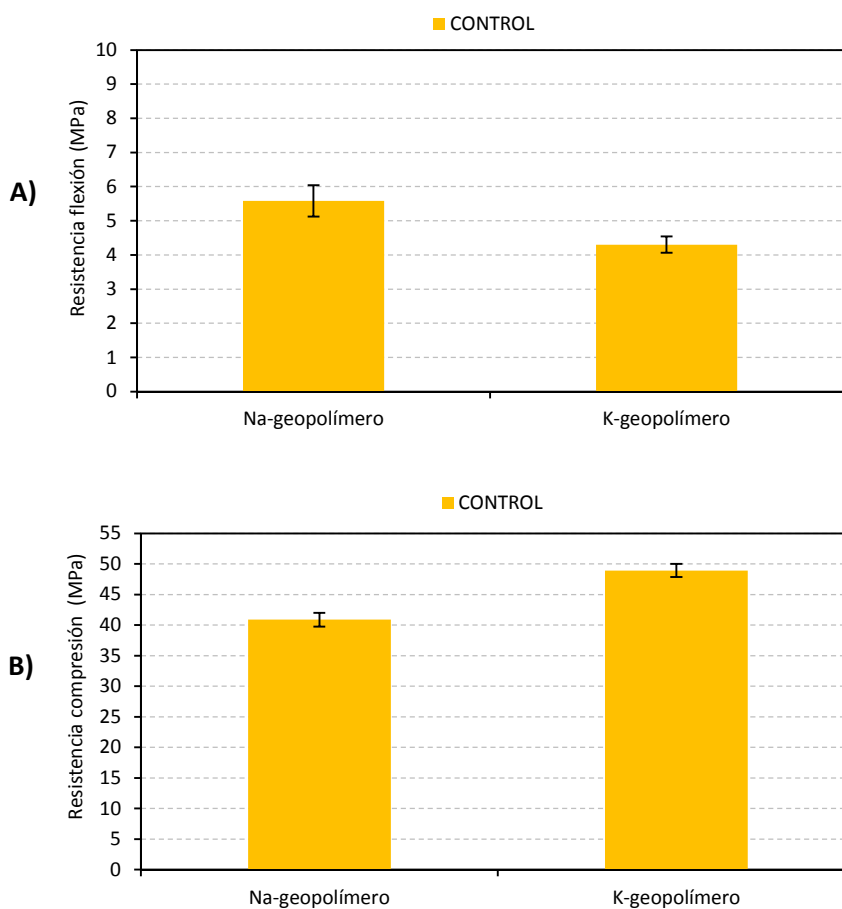


Figura V.5.21 - Valores de resistencias mecánicas (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los morteros control activados con sodio y potasio a 1 día de curado en baño térmico a 65°C

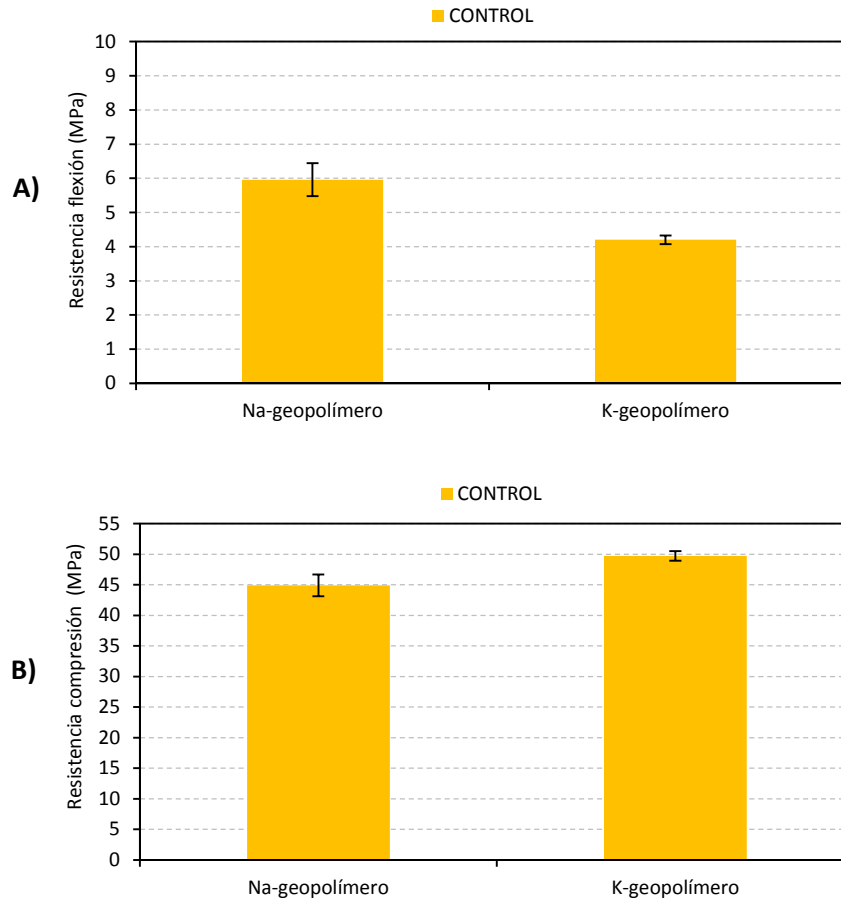


Figura V.5.22 - Valores de resistencias mecánicas (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los morteros control activados con sodio y potasio a 3 días de curado en baño térmico a 65°C

Los valores de resistencia a compresión de los morteros elaborados con potasio, son superiores a los morteros elaborados con sodio, tanto a 1 día como a 3 días de curado. Este hecho se cumple en numerosos trabajos de investigación, en los que se demuestra que los conglomerantes activados con soluciones de potasio presentan resistencias mecánicas superiores a los conglomerantes activados con soluciones de sodio. Esto podría ser explicado porque el potasio es más básico que el sodio y de mayor tamaño, generando una mayor disolución de la materia prima y un mayor grado de policondensación, lo que provoca una mayor resistencia mecánica [2–5].

Sucede lo contrario en la investigación llevada a cabo por M. M. Tashima [10], en donde las resistencias a compresión de los morteros activados con potasio eran inferiores a los morteros elaborados con soluciones de sodio, utilizando VCAS como materia prima a activar y realizando un curado a 65°C durante 3 días. También, el estudio llevado a cabo por A. Fernández-Jiménez et al [15], afirma que tras un curado a elevada temperatura, los conglomerantes activados con soluciones de potasio, debido a su mayor tamaño respecto al sodio, induce una menor velocidad de cristalización de las zeolitas, y por lo tanto, una más lenta evolución del gel prezeolítico. Afirman también, que las estructuras de los conglomerantes activados con soluciones de potasio presentan una microestructura más porosa y por lo tanto, menos resistente. Hecho que no se da en este caso.

5.2.3 Influencia de la concentración de KOH en el activador alcalino

En este punto, lo que se pretende estudiar es cómo afecta la concentración del ión alcalino en la resistencia a compresión de los conglomerantes activados alcalinamente basados en FCC.

Para ello, se ha decidido variar la molalidad del activador alcalino, respecto al utilizado en todo el estudio, tanto para soluciones de sodio como para soluciones de potasio (7,5m).

En primer lugar, se ha decidido disminuir a 5 la molalidad del activador alcalino. Tras la realización de varias pruebas de amasado, se ha optado por aumentar la relación agua/conglomerante a 0,5 para obtener un valor de trabajabilidad similar a los morteros utilizados anteriormente. Por lo tanto, la nomenclatura de dichos morteros será 05-5.

Y en segundo lugar, se ha decidido aumentar la molalidad a 9, sin necesidad de variar la relación agua/conglomerante utilizada para los morteros activados con soluciones de potasio. Este tipo de morteros se denominarán 045-9.

Al igual que en el punto anterior, se llevan a cabo dos tipos de curado. En cámara húmeda durante 7 y 28 días y en baño térmico a 65°C durante 1 y 3 días. Y se compararán el mortero CONTROL y el mortero CCAO-65C-24h.

Curado en cámara húmeda

En la Figura V.5.23, se muestran los resultados de resistencia mecánica de los morteros CONTROL y CCAO-65C-24h, con las distintas dosificaciones descritas anteriormente y curados en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

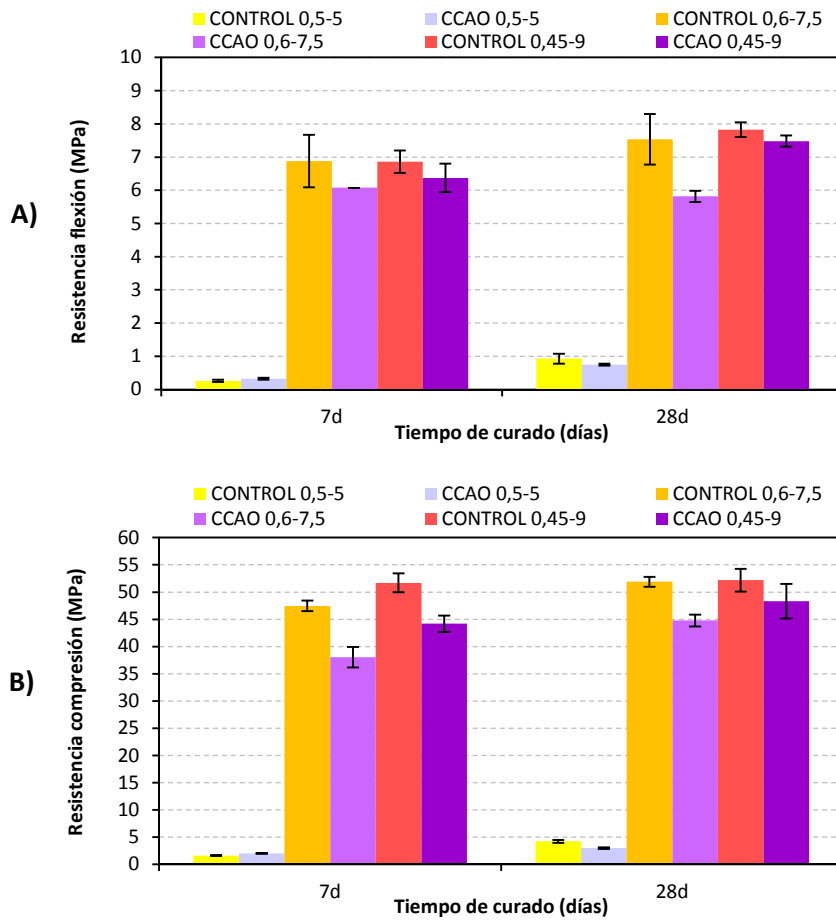


Figura V.5.23 – Resistencia mecánica (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los morteros CONTROL (5, 7,5 y 9m) y CCAO-65C-24h (5, 7,5 y 9m) curados en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

Se puede observar que cuando disminuye la molalidad a 5 las resistencias mecánicas caen tanto para el mortero CONTROL como para el mortero CCAO-65C-24h. Sin embargo, si se incrementa a 9 la molalidad, la resistencia aumenta, siendo superior en el

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

mortero CONTROL, y superando las resistencias obtenidas cuando la molalidad es de 7,5.

Para ver de forma más clara la diferencia de resistencias respecto a los morteros con 7,5 m y los morteros con 9m, en las Tablas V.5.7 – A y B, se muestran los valores de resistencia mecánica de los morteros CONTROL y CCAO-65C-24h.

Tipo de mortero	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	7,5m	9m	7,5m	9m
CONTROL	6,88±0,79	6,86±0,34	47,46±0,97	51,71±1,75
CCAO-65C-24h	6,08±0,00	6,37±0,21	38,05±1,87	44,19±1,52

Tabla V.5.7 – A) Valores de resistencias mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente con diferentes concentraciones de potasio a 7 días de curado en cámara húmeda

Tipo de mortero	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	7,5m	9m	7,5m	9m
CONTROL	7,54±0,76	7,82±0,22	51,89±0,91	52,19±2,08
CCAO-65C-24h	5,82±0,17	7,48±0,40	44,79±1,08	48,33±3,19

Tabla V.5.7 – B) Valores de resistencias mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente con diferentes concentraciones de potasio a 28 días de curado en cámara húmeda

Se observa claramente, que los valores de resistencia a compresión aumentan cuando lo hace la concentración de potasio en la mezcla, superando los 50 MPa a 7 días para el mortero CONTROL. Se puede observar también que al aumentar el tiempo de curado la resistencia a compresión aumenta ligeramente para el mortero CONTROL 9m, siendo el aumento más significativo para el mortero CCAO-65C-24h 9m. Se constata de esta forma la importancia de la concentración del activador, ya que dependiendo de la misma, se obtienen incrementos en la resistencia mecánica de los morteros.

Curado en baño térmico a 65°C

A continuación, en la Figura V.5.24, se muestran los resultados de resistencia mecánica obtenidos cuando se realiza un curado en baño térmico. Las tendencias son similares a las observadas para un curado a temperatura ambiente (ver figura V.5.23), produciéndose un aumento conforme lo hace la molalidad de la disolución activadora.

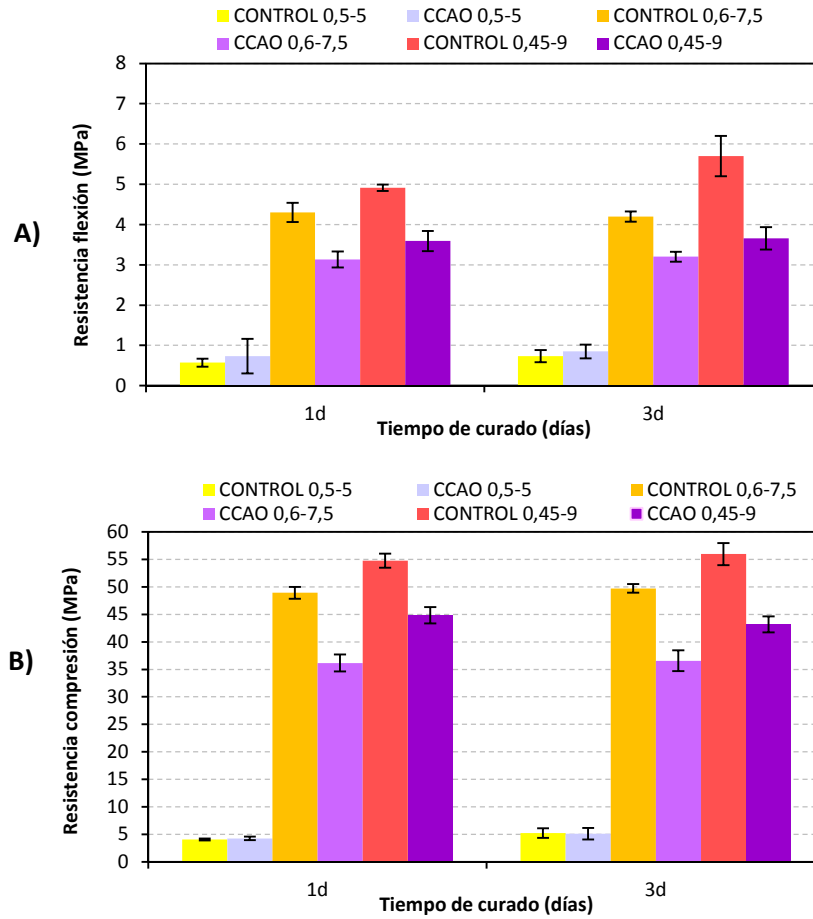


Figura V.5.24 – Resistencia mecánica (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los morteros CONTROL (5, 7,5 y 9m) y CCAO-65C-24h (5, 7,5 y 9m) curados en baño térmico a 65°C durante 1 y 3 días.

En las Tablas V.5.8 –A y B, se comparan las resistencias mecánicas de los morteros CONTROL y CCAO-65C-24h curados en baño térmico con diferentes concentraciones de potasio.

**Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros**

Tipo de mortero	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	7,5m	9m	7,5m	9m
CONTROL	4,30±0,24	4,92±0,08	48,92±1,07	54,76±1,27
CCAO-65C-24h	3,14±0,20	3,59±0,25	36,14±1,54	44,82±1,48

Tabla V.5.8 – A) Valores de resistencias mecánicas(MPa) de los conglomerantes activados alcalinamente con diferentes concentraciones de potasio a 1 día de curado en baño térmico a 65°C

Tipo de mortero	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	7,5m	9m	7,5m	9m
CONTROL	4,20±0,13	5,70±0,50	49,70±0,78	55,94±2,00
CCAO-65C-24h	3,20±0,12	3,66±0,28	36,57±1,87	43,18±1,45

Tabla V.5.8 – B) Valores de resistencias mecánicas (MPa) de los conglomerantes activados alcalinamente con diferentes concentraciones de potasio a 3 días de curado en baño térmico a 65°C

De la misma forma que sucede cuando el curado se realiza en cámara húmeda, al aumentar la molalidad del activador aumenta la resistencia a compresión.

Cabe destacar, que a medida que aumenta el tiempo de curado, no se observan aumentos significativos en la resistencia mecánicas de los morteros 9m, sino que no se aprecia evolución, manteniendo los valores constantes.

Los valores de resistencia de los morteros 9m son similares independientemente del tipo de curado.

5.2.4 Influencia de otros tratamientos térmicos para la formación del activador alcalino

Para finalizar el estudio de las resistencias mecánicas de los morteros activados con soluciones de potasio, se ha llevado a cabo un estudio de las mismas aplicando dos tratamientos diferentes al descrito en apartados anteriores, a la ceniza de cáscara de arroz. Dichos tratamientos se han estudiado en pastas y morteros activados con sodio en el Capítulo V_RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Punto V-3 y V-4, y son: reflujos durante 60 minutos de la mezcla de CCAO, H₂O y KOH, y aprovechamiento del calor de reacción en el interior de un recipiente termostatzado durante 24 horas.

Las muestras se han curado de la misma forma que en el apartado anterior.

Curado en cámara húmeda

En la Figura V.5.25, se muestra una comparativa de resistencias mecánicas de los morteros obtenidos con los diferentes tratamientos aplicados a la CCAO y del mortero CONTROL, todos ellos activados con soluciones de potasio.

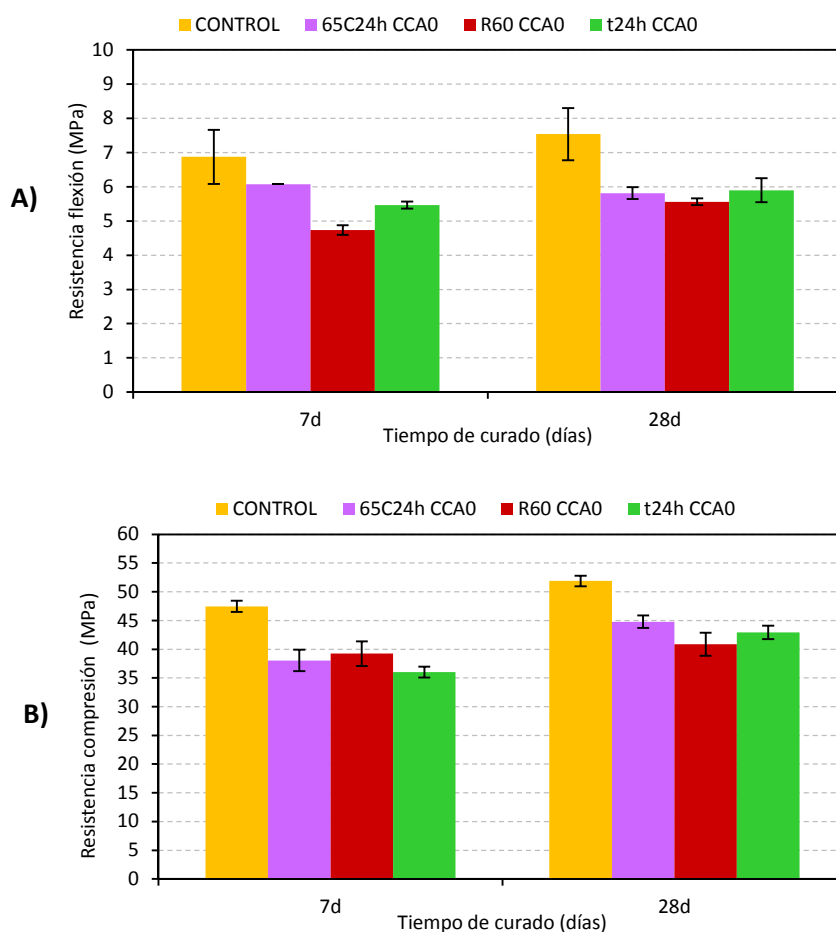


Figura V.5.25- Resistencias mecánicas (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los morteros CONTROL, 65C-24h, R60 y 24h activados con soluciones de potasio y curados en cámara húmeda durante 7 y 28 días.

Se puede observar que tanto para la resistencia a flexión como para la resistencia a compresión, los valores correspondientes al mortero CONTROL son superiores a los de los demás morteros.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

Se observa una ligera evolución de resistencias mecánicas con el tiempo de curado para cada serie de morteros. De forma general, los valores de resistencia a compresión de los tres morteros elaborados con CCAO son similares para las dos edades de curado, por lo que se podría afirmar que el tipo de tratamiento al que se somete la CCAO no influye en las resistencias mecánicas de los morteros.

Curado en baño térmico a 65°C

Finalmente, si se aplica un curado en baño térmico se obtienen los resultados que se muestran en la Figura V.5.26.

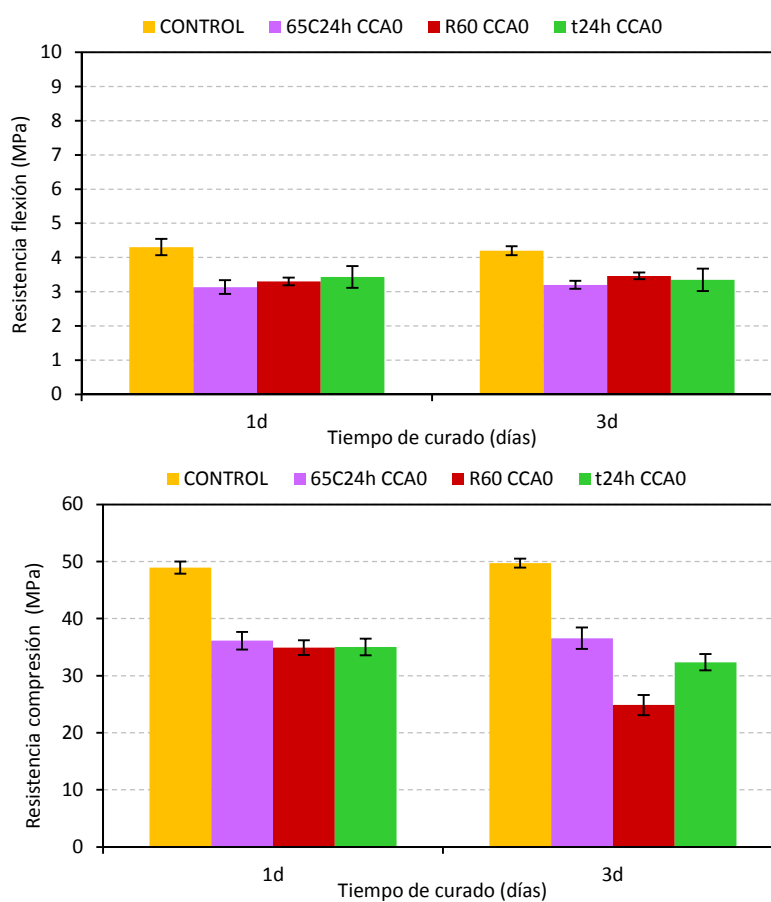


Figura V.5.26- Resistencias mecánicas (MPa) a flexión (A) y compresión (B) de los morteros CONTROL, 65C-24h, R60 y T24h activados con soluciones de potasio y curados en baño térmico a 65°C durante 1 y 3 días.

Se observa que en general, no existen diferencias entre los morteros con CCAO independientemente del tratamiento administrado y tampoco entre 1 y 3 días de curado. Las tendencias observadas son similares a las obtenidas para los curados a temperatura ambiente (ver figura V.5.25).

5.3 Conclusiones

- La utilización de soluciones de potasio en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en FCC, tanto si se utiliza el silicato de potasio comercial como si se utiliza la CCA como fuente de sílice, es efectiva.
- El uso de las soluciones de potasio en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente mejora la trabajabilidad de los mismos en estado fresco, por lo que se ha podido disminuir la relación agua/conglomerante respecto a los conglomerantes activados con soluciones de sodio.
- En cuanto a la microestructura, se puede afirmar que los conglomerantes activados con soluciones de potasio presentan estructuras amorfas (geles del tipo K-A-S-H) con presencia de fases cristalinas (tipo zeolitas). Las pérdidas de masa detectadas mediante el análisis termogravimétrico son inferiores a las obtenidas con soluciones de sodio.
- Las resistencias mecánicas son prácticamente similares y en algún caso superiores a las obtenidas con los morteros activados con soluciones de sodio.
- Las tendencias observadas en cuanto a la variación de la resistencia mecánica de los morteros con la concentración del activador, en general, son similares a las encontradas cuando se utilizó sodio.

5.4 Referencias bibliográficas

- [1] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, no. 3, pp. 247–266, Jun. 2000.
- [2] J. G. S. van Jaarsveld and J. S. J. van Deventer, "Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38, no. 10, pp. 3932–3941, 1999.

- [3] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Minerals Engineering*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, Nov. 2007.
- [4] A. D. Hounsi, G. Lecomte-Nana, G. Djétéli, P. Blanchart, D. Alowanou, P. Kpelou, K. Napo, G. Tchabgbedji, and M. Praisler, "How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers," *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, Part A, pp. 8953–8962, Agosto 2014.
- [5] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *J Mater Sci*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, May 2007.
- [6] H. Xu and J. S. J. van Deventer, "The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 216, no. 1–3, pp. 27–44, Abril 2003.
- [7] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, and S. Rossignol, "Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 408, pp. 43–53, Oct. 2013.
- [8] J. W. Phair and J. S. J. Van Deventer, "Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 66, no. 1–4, pp. 121–143, Sep. 2002.
- [9] P. N. Lemougna, U. F. Chinje Melo, M.-P. Delplancke, and H. Rahier, "Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash," *Construction and Building Materials*, vol. 48, pp. 278–286, Nov. 2013.
- [10] M. M. Tashima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2012.
- [11] Erich D. Rodríguez, "Efecto de la incorporación de materiales basados en sílice sobre las propiedades de matrices de cemento Pórtland y activadas alcalinamente," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2012.
- [12] J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, and G. C. Lukey, "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers," *Chemical Engineering Journal*, vol. 89, no. 1–3, pp. 63–73, Oct. 2002.
- [13] M. M. Tashima, L. Soriano, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Spent FCC catalyst for preparing alkali-activated binders: an



- opportunity for a high-degree valorization," *key Engineering Materials*, vol. 600, pp. 709–716, 2014.
- [14] S. Delair, É. Prud'homme, C. Peyratout, A. Smith, P. Michaud, L. Eloy, E. Joussein, and S. Rossignol, "Durability of inorganic foam in solution: The role of alkali elements in the geopolymer network," *Corrosion Science*, vol. 59, pp. 213–221, Jun. 2012.
- [15] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, "Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos," *Materiales de Construcción*, vol. 56, no. 281, pp. 51–65, 2006.

6_CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE A PARTIR DE OTROS PRECURSORES

Como es de sobra conocido, la síntesis de geopolímeros puede realizarse a partir de un amplio abanico de materias primas. El método de síntesis de geopolímeros original y todavía el más común es el desarrollado por Davidovits [1], que implica la reacción entre un mineral de arcilla silicoaluminoso como es la caolinita con una solución de silicato alcalino.

Otras fuentes comúnmente utilizadas de aluminosilicatos para la síntesis de los geopolímeros son la ceniza volante [2]–[4] y la escoria granulada de alto horno[5]–[7], debido a su bajo coste y sus buenos resultados de resistencia mecánica y de durabilidad, como indica la bibliografía. También se han utilizado las cenizas volcánicas[8], [9], diversas arcillas y minerales de origen natural [10], [11] y combinaciones de todas ellas[12]–[14].

Esta amplia variedad de posibles materias primas, ofrece grandes ventajas en términos de accesibilidad y bajo coste económico y medioambiental. Por otro lado, este amplio abanico de materiales presenta una desventaja importante, ya que estos materiales presentan grados de pureza, tamaños de partícula, composición o morfología diferentes, haciendo difícil el control de las propiedades del producto final [15].

En la presente Tesis Doctoral, se ha realizado un estudio exhaustivo de los conglomerantes activados alcalinamente utilizando como precursor el FCC. A modo de posible comparación y en la búsqueda de nuevos precursores en este apartado, lo que se pretende estudiar es el comportamiento de los conglomerantes activados

alcalinamente a partir de diferentes fuentes de aluminosilicato (precursor), pero manteniendo como fuente de sílice para el activador alcalino, la ceniza de cáscara de arroz original (CCAO), así como el silicato de sodio comercial.

El Grupo de Investigación de Química de los Materiales en el que se enmarca la presente Tesis Doctoral, está desarrollando estudios sobre la reutilización de los residuos de construcción y demolición en la elaboración de geopolímeros a través del proyecto "Reutilización de residuos cerámicos y de demolición en la preparación de nuevos materiales geopoliméricos" (BIA 2011-26947). Para ello, lo que se está llevando a cabo es una simulación de dos de los posibles residuos generados. Por una parte, los relacionados con el hormigón y por otra, los relacionados con los residuos cerámicos. Es por ello, que se ha utilizado como precursor para la elaboración de geopolímeros el cemento hidrato carbonatado (CHC) y el ladrillo molido (LAD). Además de estos "residuos", se ha optado también por la utilización de la escoria de alto horno (ESC), por ser un material ampliamente utilizado en activación alcalina e intentar comprobar cómo le afecta la presencia en el activador, de la ceniza de cáscara de arroz.

Debido a que los conglomerantes activados alcalinamente a partir de FCC no presentan prácticamente CaO, el producto resultante del proceso de geopolimerización es el gel tipo N-A-S-H junto con la posible presencia de zeolitas en algunos casos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en los residuos que se van a estudiar a continuación, la presencia de CaO será notable ya que el ladrillo molido presenta en su composición química un 9,70%, la escoria presenta un 40,15% y el cemento hidratado carbonatado un 43,02%. Debido a ello, los productos resultantes de la reacción de geopolimerización serán los geles tipo N-A-S-H y C-A-S-H y para el caso del cemento hidratado carbonatado habrá diferentes carbonatos.

Al igual que en el caso de los conglomerantes activados alcalinamente elaborados con FCC, se han realizado pastas y morteros con la CCAO como fuente de sílice para la síntesis del activador, además de las pastas y los morteros CONTROL, elaborados con silicato de sodio comercial.

Las dosificaciones utilizadas para la elaboración de los geopolímeros se detallan la Tabla V.6.1, y han sido adaptadas de otros trabajos realizados por el grupo de investigación [16]–[19]. También se muestra la dosificación empleada para la elaboración de los

conglomerantes activados alcalinamente a base de FCC para poder comparar los resultados obtenidos.

MATERIA PRIMA	H ₂ O/conglomerante	SiO ₂ /Na ₂ O (*)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
FCC	0,60	1,17	2,19
ESCORIA	0,40	1,46	6,23
LADRILLO	0,50	1,60	6,84
CHC	0,50	1,56	17,39

Tabla V.6.1 – Dosificaciones empleadas para la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente empleando FCC, escoria, ladrillo molido y CHC como materias primas (*activador alcalino)

6.1 Propiedades microestructurales

Para la evaluación de las propiedades microestructurales de los compuestos formados, se han elaborado pastas a partir de escoria (ESC), cemento hidratado carbonatado (CHC) y ladrillo molido (LAD) como materiales a activar, tanto pastas CONTROL, como pastas elaboradas utilizando CCAO en la preparación del activador alcalino.

En los casos en los que se utiliza la ceniza de cáscara de arroz y el hidróxido de sodio para la elaboración del activador alcalino, éstos se mantendrán 24 horas en baño térmico a 65°C para que se produzca la síntesis del silicato de sodio. Una vez transcurrido este tiempo y cuando la mezcla ha alcanzado la temperatura ambiente, se procede al mezclado manual con el material a activar o precursor.

Se ha realizado un estudio de la microestructura de los conglomerantes activados alcalinamente siguiendo dos tipos de curado: en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días y en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días; y utilizando las siguientes técnicas instrumentales: TG, DRX, FTIR y SEM.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas sobre la caracterización microestructural de los conglomerantes activados alcalinamente a partir de los diferentes residuos mencionados.

6.1.1 Análisis termogravimétrico (TG)

La termogravimetría se ha utilizado para cuantificar la formación de los productos de reacción que se forman durante el proceso de geopolimerización, es decir, se puede

cuantificar el contenido de agua de cristalización y formación por efecto de las reacciones de policondensación.

En el caso de la ESC y el LAD, tanto para los conglomerantes elaborados a partir de CCAO como para los elaborados con silicato de sodio comercial, el intervalo de temperatura estudiado mediante termogravimetría es de 35 a 600°C, intervalo donde se dan los procesos de deshidratación de los productos formados durante el proceso de geopolimerización. Para los conglomerantes elaborados con CHC, el intervalo de temperatura de estudio va de 35 a 1000°C debido a la presencia de carbonatos, que se descomponen en torno a 700-800°C.

6.1.1.1 Curado en cámara húmeda

Se han analizado los diferentes conglomerantes activados alcalinamente a partir de los diferentes residuos mencionados anteriormente y han sido curados en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días.

A continuación, se muestran las curvas DTG de los conglomerantes activados alcalinamente a partir de ESC, LAD y CHC.

Escoria (ESC)

La Figura V.6.1, muestra las curvas DTG de las pastas CONTROL y CCAO, utilizando en ambos casos la escoria como precursor.

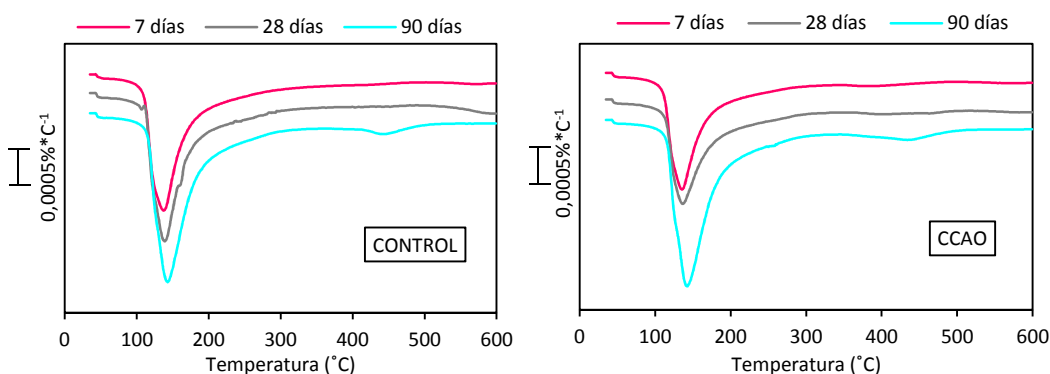


Figura V.6.1 – Curvas DTG de los conglomerantes activados alcalinamente basados en escoria y curados a temperatura ambiente durante 7, 28 y 90 días, CONTROL y CCAO.

Al igual que ocurre en el caso de los conglomerantes activados alcalinamente que utilizan FCC como precursor, solo se observa un pico centrado entre 100°C y 200°C, (aproximadamente a 142-145°C), en este caso asociado con la pérdida de moléculas de agua que generan la deshidratación de los geles tipo C-A-S-H, C-S-H y N-A-S-H presentes en los conglomerantes activados alcalinamente, obtenidos a partir de escoria [20], [21]. Cabe destacar que el gel C-S-H que se forma difiere del obtenido en pastas de cemento Portland, en una menor relación C/S y con una mayor longitud de cadena[22], [23].

Se aprecia también un ensanchamiento de dicho pico con el tiempo de curado, lo que se correspondería con una mayor pérdida de masa debido al aumento de la cantidad de gel geopolimérico.

En la Tabla V.6.2, se observan los valores de pérdida de masa total (%) obtenidos para las pastas CONTROL y CCAO con el tiempo de curado en cámara húmeda.

Tiempo (días)	CONTROL	CCAO
7	16,53	13,66
28	18,60	14,51
90	20,72	20,46

Tabla V.6.2 – Pérdida de masa total (%), para las pastas CONTROL y CCAO obtenidos a partir de escoria curadas en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días.

Se observa que tanto para la pasta CONTROL como para la pasta CCAO, los valores de pérdida de masa aumentan con el tiempo de curado, siendo superiores en el caso de la pasta CONTROL, excepto a 90 días en donde ambos valores son prácticamente coincidentes.

Si se realiza una comparación con los resultados de pérdida de masa total obtenidos con el FCC como material precursor, se observa que para la pasta CONTROL, las pérdidas de masa son inferiores (12,23% a 7 días y 14,30% a 90 días) respecto a las obtenidas utilizando la escoria como precursor. Por el contrario, para el caso de la pasta CCAO (y con el mismo tratamiento térmico), se observa que los valores son muy similares en ambos casos (en torno al 14% a 7 y 28 días).

Es necesario mencionar, que se ha realizado un ensayo de termogravimetría desde 35 a 1000°C en una muestra aleatoria y no se ha detectado la presencia de carbonatos.

Ladrillo molido (LAD)

La Figura V.6.2, muestra las curvas DTG correspondientes a los conglomerantes activados alcalinamente a base de ladrillo molido como material precursor y curados en cámara húmeda.

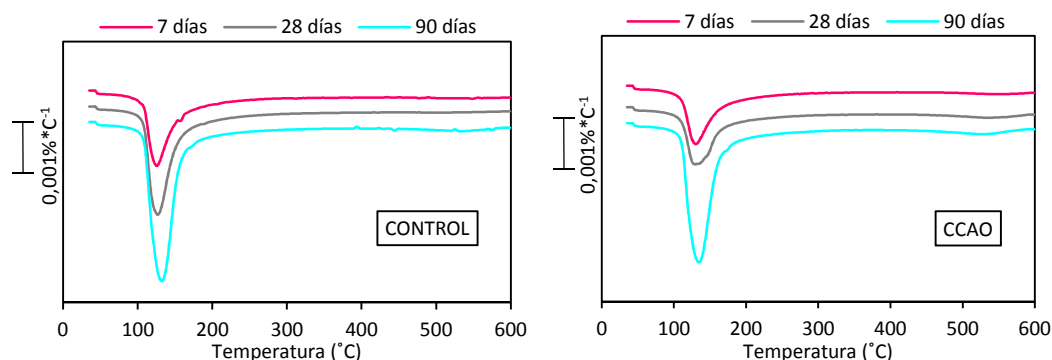


Figura V.6.2 – Curvas DTG de los conglomerantes activados alcalinamente obtenidos a partir de ladrillo molido y curados a temperatura ambiente durante 7, 28 y 90 días, CONTROL y CCAO.

Se observa de nuevo un pico centrado entre 100 y 200°C, (a 134°C) que de acuerdo a numerosos autores [24], [25] se corresponde con la deshidratación del gel geopolimérico.

Se puede observar en la Tabla V.6.3, que al igual que en el caso anterior, se produce un aumento general de la pérdida de masa con el tiempo de curado, lo que podría estar relacionado con un grado creciente de productos de reacción y por lo tanto un avance en el proceso de geopolimerización [16], [26].

Tiempo (días)	CONTROL	CCAO
7	9,72	8,23
28	11,34	9,41
90	15,17	14,68

Tabla V.6.3 – Pérdida de masa total (%), para las pastas CONTROL y CCAO obtenidos a partir de ladrillo molido, curadas en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días.

Las pérdidas de masa obtenidas en este caso son inferiores a las conseguidas cuando se utiliza escoria como material precursor.

Cemento hidratado carbonatado (CHC)

Para el caso del CHC, se ha realizado el análisis termogravimétrico de las pastas, con un rango de temperatura que va de 35°C a 1000°C, debido a la presencia de carbonatos que presentan temperaturas de descomposición en torno a 600-800°C.

La Figura V.6.3, muestra las curvas DTG que se corresponden con el CHC y con las pastas CONTROL y CCAO, utilizando el CHC como material precursor.

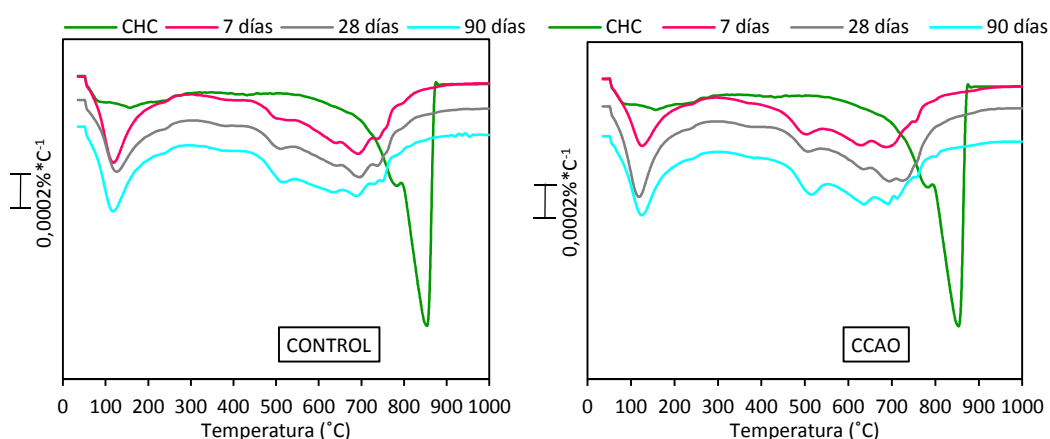


Figura V.6.3 – Curvas DTG del CHC y de los conglomerantes activados alcalinamente obtenidos a partir del cemento hidratado carbonatado y curados a temperatura ambiente durante 7, 28 y 90 días, CONTROL y CCAO.

Se observa que las curvas DTG muestran una forma diferente a las dos anteriores cuando se utilizaba la escoria y el ladrillo molido como materiales silicoaluminosos o precursores, debido a la presencia de diferentes carbonatos[18].

En primer lugar, cabe destacar que tanto para la pasta CONTROL como para la pasta CCAO, las curvas presentan formas similares, identificándose un primer pico entre 35°C y 300°C (típico de los materiales geopoliméricos) asociado al agua combinada de baja energía de enlace presente entre las capas de los productos de reacción, especialmente en los geles del tipo N-A-S-H y C-A-S-H [27].

Entre 400°C y 600°C, se podrían identificar los picos correspondientes a la descomposición de productos tipo carboasilicatos y carboaluminatos hidratados, debido a la carbonatación de los geles C-S-H y C-A-H presentes en la muestra hidratada, cuya

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

composición puede conducir, de acuerdo a determinados autores, a la formación de vaterita [28].

En torno a temperaturas comprendidas entre 600°C y 850°C, se encuentran los procesos asociados a la descomposición de carbonatos, que pueden variar dependiendo del grado de cristalinidad y composición.

A continuación, se presentan en la Tabla V.6.4, los valores de pérdida de masa (%) total (entre 35 y 1000°C), pérdida de masa debida a los productos resultantes del proceso de geopolimerización, los geles N-A-S-H y C-A-S-H (entre 35 y 300°C) y las pérdidas de masa correspondientes a la presencia de carbonatos (entre 400 y 850°C).

Tiempo (días)	P.M. Total		P.M. Entre 35-300°C		P.M. Entre 400-850°C	
	CONTROL	CCAO	CONTROL	CCAO	CONTROL	CCAO
7	32,92	32,67	9,66	8,35	20,87	21,49
28	32,01	33,98	8,62	9,98	20,95	21,95
90	32,90	33,95	9,61	9,49	20,91	21,76

Tabla V.6.4 – Pérdida de masa total (%), para las pastas CONTROL y CCAO obtenidos a partir de cemento hidratado carbonatado, curadas en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días.

De acuerdo a los datos obtenidos, se puede observar que la cantidad de agua liberada a baja temperatura (35-300°C) es superior a la obtenida con el material de partida (cemento hidratado carbonatado) (Capítulo V_1, punto 1.3.3). Este comportamiento sugiere que los geles de sílice y alúmina del cemento hidratado carbonatado, son químicamente activados y por consiguiente se forman nuevos productos por geopolimerización, los geles tipo N-A-S-H y C-A-S-H [29].

Las pérdidas de masa obtenidas en el intervalo 400-850°C, indican que los carbonatos presentes en la muestra original podrían haber reaccionado con la disolución alcalina formando probablemente carbosilicatos y carboaluminatos. Además, el intervalo de temperaturas en el que se descomponen los carbonatos en las pastas activadas (400-850°C) es más amplio y centrado a menor temperatura que el intervalo asociado a los carbonatos del CHC original (700-900°C).

Se observa que la pérdida de masa total es superior a las obtenidas con los otros precursores, precisamente debido a la cantidad de carbonatos asociados.

Cabe destacar, que independientemente del tipo de precursor utilizado y para una misma edad, las pérdidas de masa son similares tanto si se utiliza el silicato de sodio comercial como el generado por reacción de CCAO y NaOH. Esto quiere decir que el grado de reacción parece que es similar en ambos casos, al igual que sucede cuando se utiliza el FCC como precursor (ver capítulo V_4).

A modo de resumen, se muestran en la figura V.6.4 los valores de pérdida de masa en el rango de temperaturas 35-300°C, a 28 días de curado en cámara húmeda, de todas las pastas realizadas.

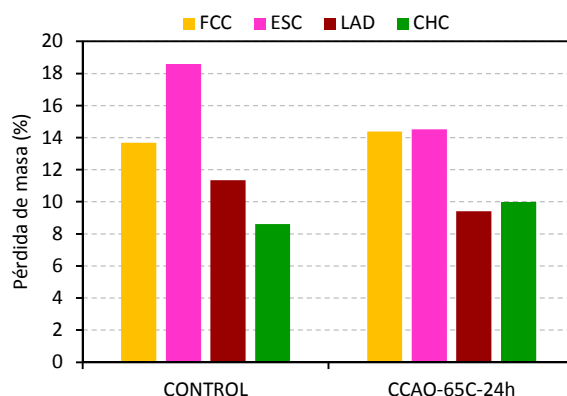


Figura V.6.4 – Pérdidas de masa (%) correspondientes a las pastas CONTROL y CCAO-65C-24h, elaboradas a partir de todos los precursores estudiados y curadas a 28 días en cámara húmeda

Como se puede observar en la figura, las pastas elaboradas a partir de la escoria, tanto la pasta CONTROL como la pasta CCAO-65C-24h presentan valores de pérdidas de masa superiores al resto de pastas elaboradas a partir de otros precursores.

En general, las pérdidas de masa obtenidas en las pastas elaboradas con CCAO, son similares a las obtenidas en las pastas elaboradas con el silicato sódico comercial, para cada precursor, a excepción de la escoria, que el valor de pérdida de masa de la pasta CONTROL es superior al obtenido cuando se utiliza la CCAO.

6.1.1.2 Curado en baño térmico a 65°C

A continuación, se muestran las curvas DTG de los conglomerantes activados alcalinamente a partir de ESC y LAD curados en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días, y de los elaborados con CHC curados en baño térmico durante 3 y 7 días.

Escoria (ESC)

La Figura V.6.5, muestra las curvas DTG de las pastas CONTROL y CCAO curadas en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días.

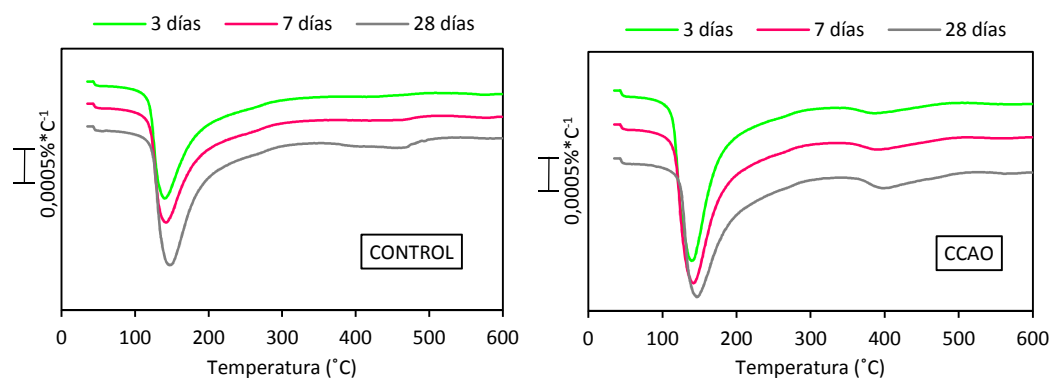


Figura V.6.5 – Curvas DTG de los conglomerantes activados alcalinamente basados en escoria y curados en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días, CONTROL y CCAO.

Al igual que sucede cuando el curado se realiza en cámara húmeda, se observa el mismo pico característico entre 100 y 200°C correspondiente al gel geopolimérico, tanto en la pasta CONTROL como en la pasta CCAO.

En la Tabla V.6.5, se muestran los valores de pérdida de masa total (%) para las pastas CONTROL y CCAO con el tiempo de curado en baño térmico a 65°C.

Tiempo (días)	CONTROL	CCAO
3	15,16	17,12
7	15,93	16,91
28	17,94	16,46

Tabla V.6.5 – Pérdida de masa total (%), para las pastas CONTROL y CCAO obtenidos a partir de escoria curadas en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días.

Los resultados ponen de manifiesto que la pérdida de masa se mantiene prácticamente constante en ambos tipos de pastas, durante el tiempo de curado, a excepción de la pasta CONTROL a 28 días que sufre un ligero aumento de la pérdida de masa total.

Para el caso de la pasta CONTROL, las pérdidas de masa son inferiores respecto al curado en cámara húmeda, sin embargo, las pérdidas de masa obtenidas para la pasta CCAO son superiores con respecto al curado en cámara húmeda, excepto a 28 días de curado que son inferiores. Esto podría ser debido a que la estequiometría de los productos de reacción asociados, sea distinto a los producidos a temperatura ambiente [20], [30].

Ladrillo molido (LAD)

En la Figura V.6.6, se muestran las curvas DTG correspondientes a las pastas CONTROL y CCAO, utilizando como precursor el ladrillo molido y curadas en baño térmico a 65°C.

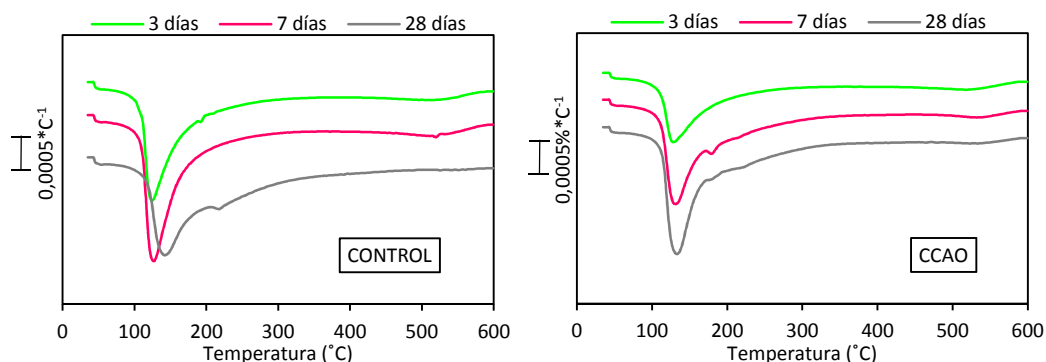


Figura V.6.6 – Curvas DTG de los conglomerantes activados alcalinamente basados en ladrillo molido y curados en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días, CONTROL y CCAO.

En este caso, además del pico característico de los geles formados en activación alcalina, se observa en la pasta CONTROL a 3 y 28 días de curado y en la pasta CCAO, a 7 y 28 días de curado, un pequeño pico cercano a los 200°C que podría ser debido a la descomposición de fases zeolíticas [16], [31], [32].

De todas formas, en estudios llevados a cabo por S. Bernal et al [25], se afirma que los productos de reacción zeolíticos son difícilmente detectados mediante la técnica de termogravimetría, porque tienden a mostrar el pico de deshidratación, en el mismo

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

rango de temperaturas en donde se pierde el agua débilmente enlazada de las muestras (60-160°C).

En la Tabla V.6.6, se muestran los valores de pérdida de masa total (%) de las pastas CONTROL y CCAO. Se observa de nuevo un ligero aumento en el valor de la pérdida de masa a medida que avanza el tiempo de curado debido al avance en el proceso de geopolimerización. En este caso, los valores de pérdida de masa son muy similares a los obtenidos cuando el curado de las muestras se realiza en cámara húmeda, utilizando el ladrillo como precursor.

Tiempo (días)	CONTROL	CCAO
3	9,41	8,52
7	11,24	12,09
28	10,50	13,47

Tabla V.6.6 – Pérdida de masa total (%), para las pastas CONTROL y CCAO obtenidas a partir de ladrillo molido curadas en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días.

Cemento hidratado carbonatado (CHC)

La Figura V.6.7, muestra las curvas DTG de las pastas CONTROL y CCAO utilizando el cemento hidratado carbonatado como precursor y curadas en baño térmico a 65°C durante 3 y 7 días.

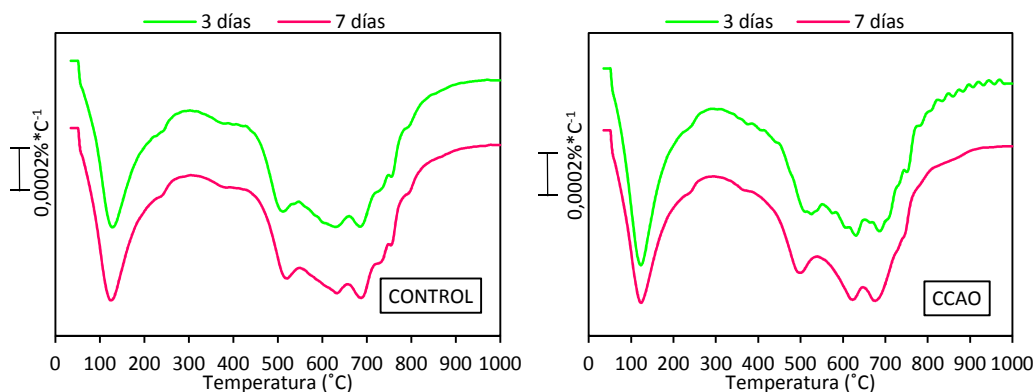


Figura V.6.7 – Curvas DTG de los conglomerantes activados alcalinamente basados en cemento hidratado carbonatado y curados en baño térmico a 65°C durante 3 y 7 días, CONTROL y CCAO.

De acuerdo a las gráficas, se muestran los mismos picos característicos de las pastas curadas en cámara húmeda. De tal forma que en la Tabla V.6.7, se muestran los valores de pérdida de masa obtenidos para las distintas temperaturas.

Tiempo (días)	P.M. Total		P.M. Entre 35-300°C		P.M. Entre 400-850°C	
	CONTROL	CCAO	CONTROL	CCAO	CONTROL	CCAO
3	31,91	33,47	8,42	9,53	21,38	21,74
7	32,25	32,56	8,77	8,73	21,37	21,51

Tabla V.6.7 – Pérdidas de masa (%), para las pastas CONTROL y CCAO obtenidas a partir de cemento hidratado carbonatado curadas en baño térmico a 65°C durante 3 y 7 días.

Se observa que las pérdidas de masa, tanto la pérdida de masa total como las parciales, son similares, tanto si el curado se realiza en cámara húmeda como si se lleva a cabo a mayor temperatura.

De la misma forma que ocurre cuando el curado se realiza en cámara húmeda, las pérdidas de masa entre las pastas elaboradas con el silicato de sodio comercial como las que están elaboradas a partir de CCAO y NaOH, presentan valores similares en cada intervalo de temperaturas.

A modo de resumen, se presentan en la figura V.6.8 los valores de pérdida de masa entre 35-300°C para todas las pastas realizadas a 7 días de curado en baño térmico a 65°C.

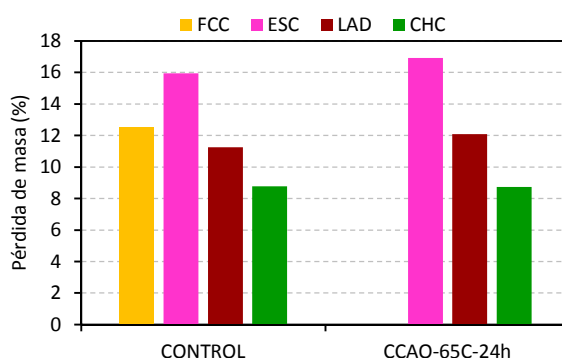


Figura V.6.8 – Pérdidas de masa (%) correspondientes a todas las pastas utilizadas, tanto las pastas CONTROL como las pastas CCAO-65C-24h, elaboradas a partir de todos los precursores utilizados y curadas en baño térmico a 65°C durante 7 días.

Podemos concluir que las pérdidas de masa obtenidas para las pastas elaboradas con escoria y ladrillo son superiores cuando utilizamos la CCAO que cuando se elaboran con silicato de sodio comercial. En el caso del CHC, las pérdidas de masa son muy similares para ambos casos.

En cuanto a la pasta control, no se ha realizado un curado en baño térmico cuando la pasta se realiza con CCAO siguiendo el tratamiento descrito (65°C-24h).

6.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

A continuación, se muestran los difractogramas correspondientes a las pastas elaboradas con los distintos precursores utilizados. En este caso, solo se representa el curado de las pastas en baño térmico a 65°C debido a que los difractogramas son similares a los obtenidos cuando el curado se realiza en cámara húmeda.

Escoria (ESC)

En la figura V.6.9 se han graficado los DRX de la escoria de partida, la pasta control con escoria y la pasta con escoria preparada con la mezcla CCAO/NaOH, ambas pastas curadas durante 3 días en baño térmico a 65°C.

La escoria, como se comentó en el capítulo de caracterización fisicoquímica, es un material totalmente amorfo con pequeños picos de calcita (C: CaCO₃, PDFcard 050586) y merwinita (M: Ca₃Mg(SiO₄)₂).

Cuando la escoria se activa con una mezcla de NaOH/Na₂SiO₃ (control esc-3 días 65°C), se detecta que se disuelve prácticamente el material amorfo, con lo que, aunque existe desviación de la línea base, se destaca el pico de la calcita como material cristalino mayoritario (C: CaCO₃, PDFcard 050586).

Además, se detectan trazas de hidrotalcita (H: Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆.4H₂O, PDFcard140191), compuesto cristalino, que probablemente se encuentra en la escoria de partida, pero que debido a la gran desviación de la línea base, no pudo ser detectado en el difractograma del material de partida. También se detecta Termonatrita (T: NaCO₃.H₂O, PDFcard080448), probablemente debido a pequeñas carbonataciones en la manipulación de la muestra y en los compuestos de partida.

Por último, se ha detectado la presencia de dos estructuras zeolíticas: Analcima (A: $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, PDF card 411478) y Nefelina (N: NaAlSiO_4 , PDF card 350424), formadas en el proceso de activación.

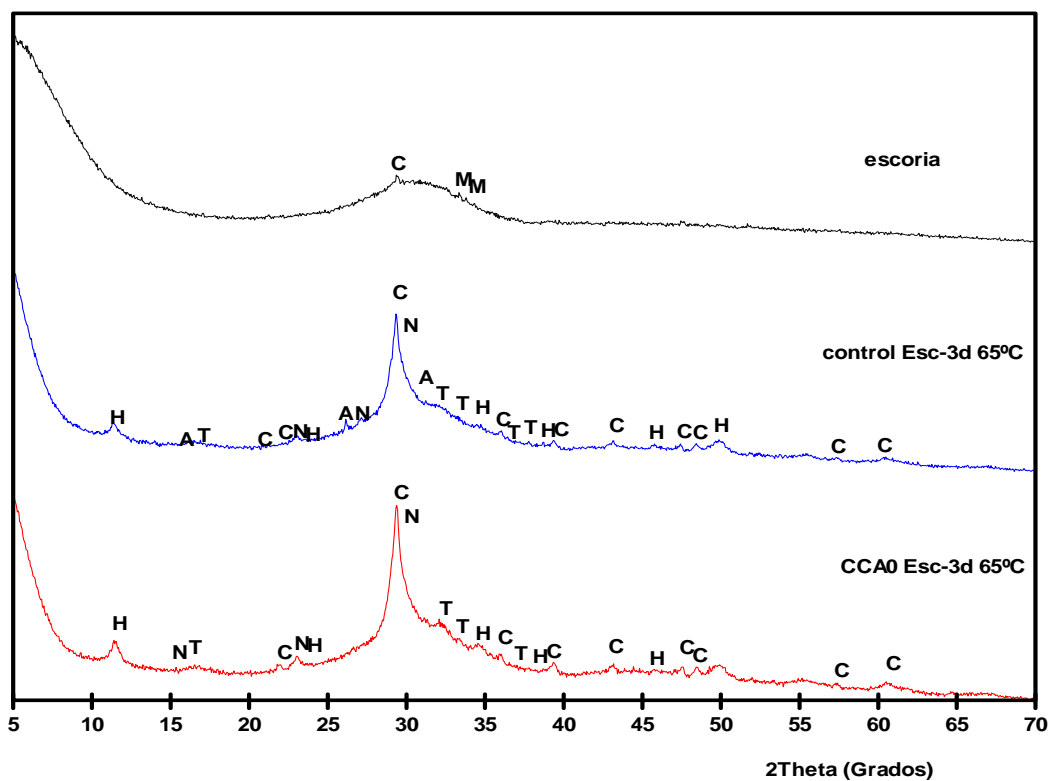


Figura V.6.9 – Difractogramas correspondientes a la escoria y a las pastas CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con la escoria como precursor curadas en baño térmico a 65°C durante 3 días. C: calcita, M: Merwinita, N: Nefelina, A: Analcima, T: Termonatrita, H: Hidrotalcita

La pasta activada a partir de la mezcla CCAO/NaOH, curada durante 3 días en baño térmico a 65°C, muestra la misma forma y los mismos picos característicos de los compuestos cristalinos. En este caso, no ha sido posible detectar la Analcima.

Ladrillo molido (LAD)

La figura V.6.10 muestra los difractogramas correspondientes al ladrillo molido y a las pastas CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con el ladrillo como precursor y curadas en baño térmico a 65°C durante 3 días.

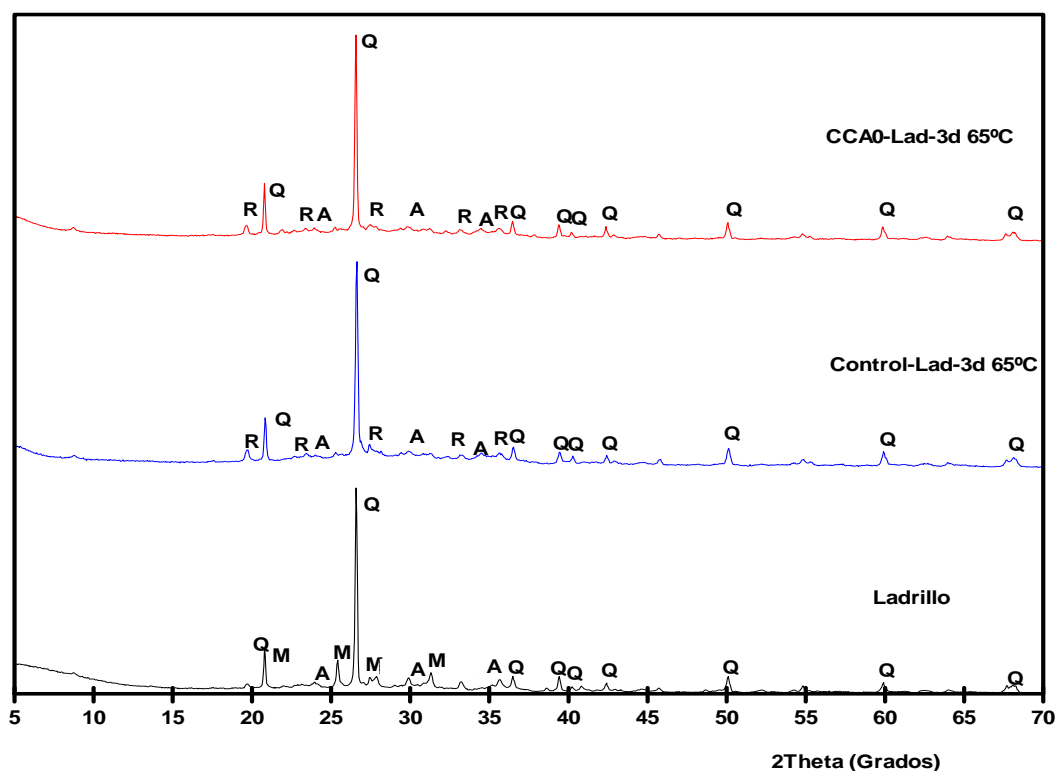


Figura V.6.10 – Difractogramas correspondientes al ladrillo molido y a las pastas CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con el ladrillo como precursor curadas en baño térmico a 65°C durante 3 días. Q: cuarzo, A: Albita, M: Microclina

El material de partida, el ladrillo molido, muestra en su difractograma una línea base con poca desviación. Esto no quiere decir que no disponga de material amorfo, sino que al tener también una gran cantidad de cuarzo (Q), dicho pico puede enmascarar el material amorfo.

El compuesto mayoritario cristalino es el cuarzo (Q: SiO_2 , PDFcard 331161). También presenta trazas de feldspatos como albita (A: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, PDFcard 090466), y microclina (M: KAlSi_3O_8 , PDFcard 190026).

Las pastas activadas alcalinamente muestran también una ligera desviación en la línea base, pero mucho menor que en las pastas de escoria y FCC. También presentan picos de compuestos cristalinos del material de partida como el cuarzo y la albita, mientras que no se ha detectado la microclina. En su lugar, en ambas pastas activadas, la pasta control y la activada a partir de CCAO, se han encontrado picos correspondientes a la rankinita (R: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, PDFcard 220539), probablemente producto de la condensación y reacción de la activación alcalina.

Cemento hidratado carbonatado (CHC)

En el caso de utilizar como precursor el cemento hidratado carbonatado (CHC), podemos ver en la figura V.6.11, que no existen grandes diferencias entre los difractogramas del producto de partida (CHC) y las pastas activadas (control y con CCAO).

Se pueden detectar que el compuesto mayoritario es la calcita (C: CaCO_3 , PDFcard 050586), compuesto muy cristalino que hace que no se observe la desviación de la línea base.

En las pastas activadas, como se disuelve el material amorfo, la línea base está todavía más estabilizada. Junto con la calcita se detectan picos de cuarzo (Q: SiO_2 , PDFcard 331161) y un carbo-silicato cálcico hidratado tipo Fukalita (F: $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, PDFcard 290308), que estaban presentes en el material de partida.

Además en las pastas activadas se detecta Termonatrita, (T: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, PDFcard 080448), resultado de una pequeña carbonatación de la muestra.

Estos resultados corroboran los encontrados en termogravimetría y SEM, como se observa en los apartados correspondientes.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

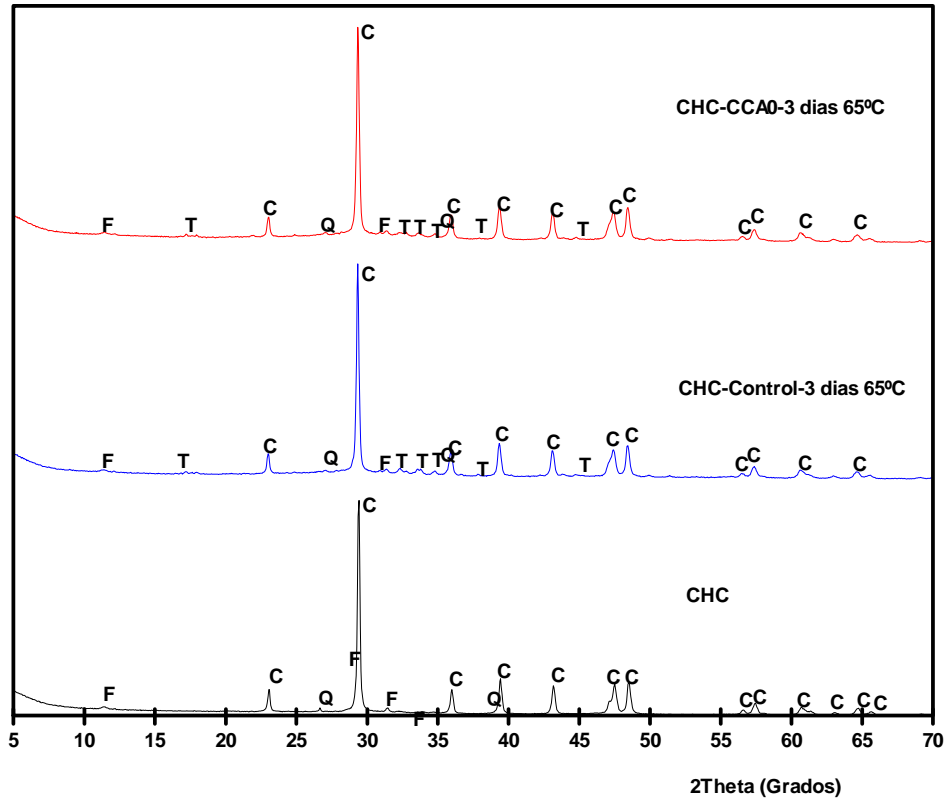


Figura V.6.11 – Difractogramas correspondientes al cemento hidratado carbonatado y a las pastas CONTROL y CCAO-65C-24h elaboradas con el cemento hidratado carbonatado como precursor curadas en baño térmico a 65°C durante 3 días. Q: cuarzo, C: Calcita, F: Fukalita, T: Termonatrita

En la Tabla V.6.8, se muestra un resumen de los compuestos cristalinos detectados mediante la técnica de difracción de rayos X en las pastas y materiales estudiados.

Pastas	Tipo de curado 65°C-3d	Materiales originales		
		ESC	LAD	CHC
CONTROL-ESC	C, H, T, A, N			
CCAO-65C-24h-ESC	C, H, T, N			
CONTROL-LAD	Q, A, R	C, H	Q, A, M	C
CCAO-65C-24h-LAD	Q, A, R			
CONTROL-CHC	C, Q, F, T			
CCAO-65C-24h-CHC	C, Q, F, T			

Tabla V.6.8 – Compuestos cristalinos identificados mediante DRX de las pastas y materiales utilizados

6.1.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para lograr comprender los fenómenos que se desarrollan en el interior de la matriz geopolimérica formada por los diferentes materiales silicoaluminosos y los diferentes activadores alcalinos, se ha estudiado el cambio o desplazamiento de las bandas detectadas a través de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Por tanto, la información obtenida mediante los espectros de IR en cuanto a contorno y posicionamiento de las bandas han convertido esta técnica en una herramienta útil para la investigación del ordenamiento microestructural de minerales[33].

6.1.3.1 Curado en cámara húmeda

Escoria (ESC)

En la Figura V.6.12, se aprecian los espectros de IR de la escoria y de las pastas CONTROL y CCAO elaboradas con ésta. Las pastas se han curado en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

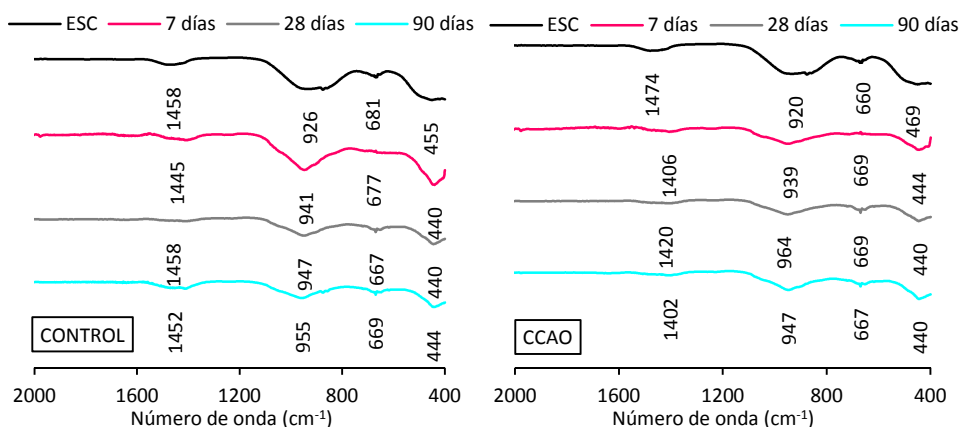


Figura V.6.12 - FTIR de la escoria y de las muestras CONTROL y CCAO con la escoria como material precursor, curadas en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días

De acuerdo a las gráficas, es posible identificar diferentes bandas de vibración, siendo las mismas para el material original que para ambos tipos de pastas, independientemente del tipo de activador utilizado.

En torno a 1400 cm^{-1} se podrían observar trazas de carbonatos, asignados a los modos de tensión asimétricos de los enlaces O-C-O de los grupos CO_3^{-2} [34]. En el material original, se observa mediante DRX y TG la presencia de carbonato cálcico en pequeñas cantidades.

En torno a 940 cm^{-1} , se observa una banda de vibración correspondiente a los modos de vibración de tensión asimétrica correspondiente a los enlaces Si-O-T (siendo T: Si o Al tetraédrico), característica de los geopolímeros. Esta banda presenta menor intensidad que la obtenida para los conglomerantes activados alcalinamente a base de FCC [20], y se encuentra desplazada hacia números de onda mayores respecto del material original.

El hombro que se observa en torno a 800 cm^{-1} , es asignado a una vibración asimétrica de los grupos AlO_4 presentes en el binder [35], por lo que se ve más marcado en el espectro del material original.

La banda situada en torno a 660 cm^{-1} es asignada a los modos de vibración de flexión de los enlaces Si-O-Si, que se muestra más pronunciada a medida que el tiempo de curado

aumenta. Las vibraciones localizadas en torno a 440 cm^{-1} , se corresponden con la deformación del SiO_4 tetraédrico [36].

Ladrillo molido (LAD)

En el caso de la utilización del ladrillo molido como precursor y de acuerdo a la Figura V.6.13, se obtienen espectros de IR similares a los obtenidos cuando se utiliza la escoria.

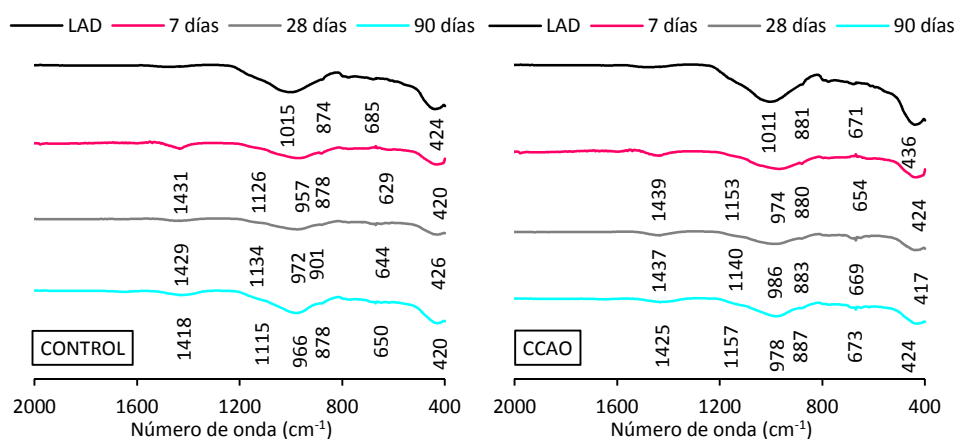


Figura V.6.13 - FTIR del ladrillo molido y de las muestras CONTROL y CCAO con el ladrillo molido como precursor, curadas en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días

La banda centrada en torno a $960\text{--}980\text{ cm}^{-1}$, presente en todos los geopolímeros, en determinadas ocasiones podría tener una difícil interpretación, debido a que los modos de vibración de los diferentes compuestos tienden a solaparse, generando un espectro de alta complejidad. Mientras que en la muestra original de ladrillo esta banda aparece en torno a 1015 cm^{-1} , en las pastas aparece desplazada hacia números de onda menores [16].

Según autores tales como Rees et al [37] o Hajimohammadi et al [38], este desplazamiento podría ser debido a la formación de gel silicoaluminoso, ya que los modos de vibración asimétrica de los nuevos enlaces Si-O-T formados originan una nueva banda que va creciendo en torno a 960 cm^{-1} .

Se observa que dicha banda es más intensa para la pasta CONTROL que para la pasta CCAO.

Las bandas que aparecen en torno a 800 cm^{-1} en todos los espectros y en torno a 1400 cm^{-1} , en los espectros de las pastas, se asocian con el CaCO_3 puro [39], detectado mediante TG en el material original, atribuido a la deformación fuera de plano y a las vibraciones de tensión asimétrica, respectivamente.

La banda que aparece en torno a 420 cm^{-1} , se corresponde con el cuarzo. Esta banda está presente también en las pastas pero con menor intensidad. Lo que significa que parte del cuarzo presente ha reaccionado [40].

Cemento hidratado carbonatado (CHC)

Si se utiliza el cemento hidratado carbonatado como material precursor, se obtienen los espectros de IR que se muestran en la Figura V.6.14 en comparación con el espectro del CHC original.

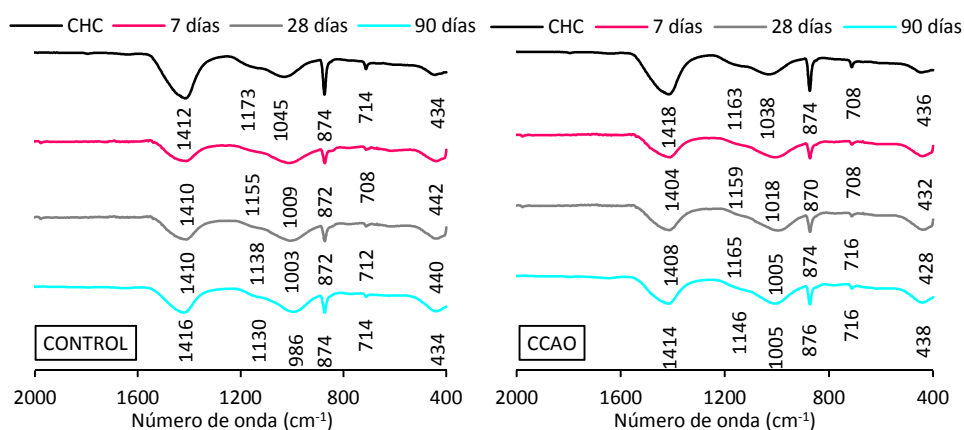


Figura V.6.14 - FTIR del CHC y de las muestras CONTROL y CCAO con el cemento hidratado carbonatado como precursor, curadas en cámara húmeda durante 7, 28 y 90 días

Se puede observar que los espectros de IR son similares para las pastas (CONTROL y CCAO) y para el material original.

Así mismo, se observa que existen algunos cambios en el espectro entre el CHC y la pasta activada (tanto con el silicato de sodio comercial como con la CCAO y el NaOH).

La banda situada en torno a 1400 cm^{-1} para todos los espectros, es más intensa en el material original que en las pastas activadas y se corresponde con la banda de tensión asimétrica del anión carbonato.

La banda localizada en torno a 1040 cm^{-1} en el material original, se corresponde con la vibración asimétrica de los grupos Si-O-Si y se encuentra, en ambas pastas, ligeramente desplazada hacia números de onda menores. Esto explica que tanto el gel de sílice como el carbonato cálcico presentes en el cemento hidratado carbonatado intervienen en el proceso de activación.

6.1.3.2 Curado en baño térmico a 65°C

Escoria (ESC)

A continuación, en la Figura V.6.15, se muestran los espectros de IR de la escoria y de las pastas CONTROL y CCAO curadas en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días.

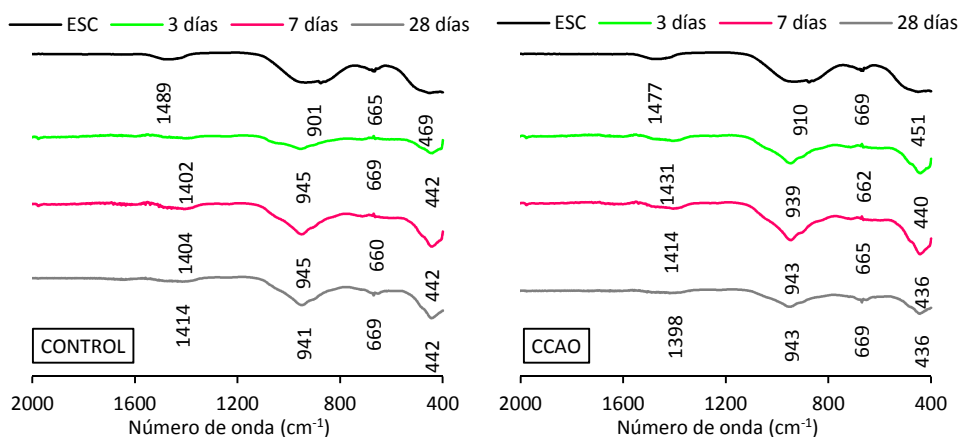


Figura V.6.15 - FTIR de la escoria y de las muestras CONTROL y CCAO con la escoria como material precursor, curadas en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días.

Se observan las mismas bandas de vibración que las obtenidas cuando el curado se realiza a temperatura ambiente, por lo que no se pueden observar diferencias claras utilizando esta técnica.

Ladrillo molido (LAD)

En la Figura V.6.16, se muestran los espectros de FTIR del ladrillo y de las pastas CONTROL y CCAO curadas en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días.

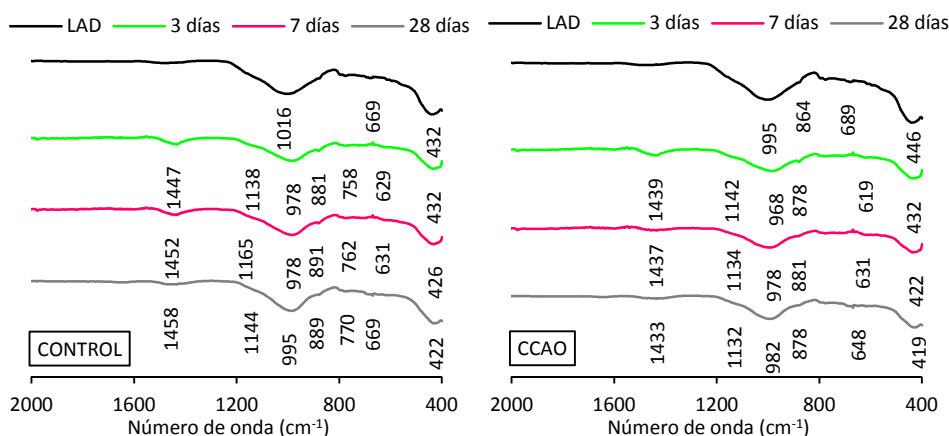


Figura V.6.16 - FTIR del ladrillo molido y de las muestras CONTROL y CCAO con el ladrillo molido como material precursor, curadas en en baño térmico a 65°C durante 3, 7 y 28 días.

Como se ha comentado anteriormente para el caso de la escoria, no se aprecian diferencias significativas en los espectros IR en relación con las muestras curadas en cámara húmeda.

Cemento hidratado carbonatado (CHC)

Finalmente, en la Figura V.6.17 se muestran los espectros de IR del CHC junto con los espectros de las pastas CONTROL y CCAO utilizando el CHC como material precursor.

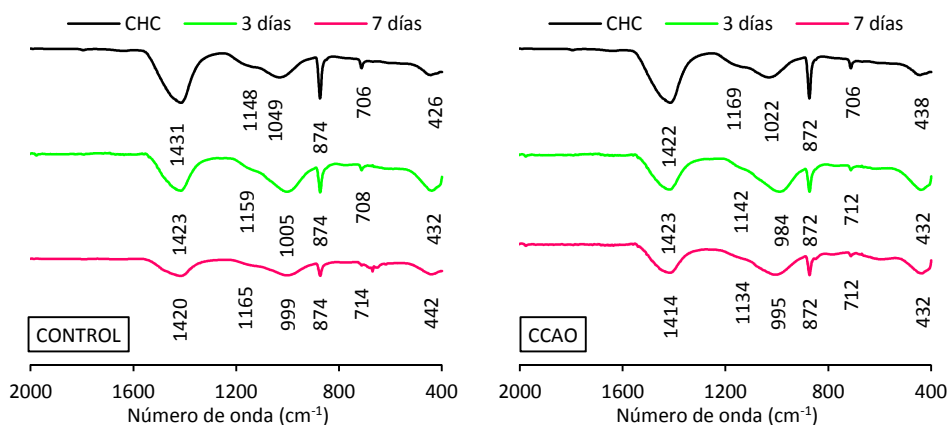


Figura V.6.17 - FTIR del CHC y de las muestras CONTROL y CCAO con cemento hidratado carbonatado como material precursor, curadas en en baño térmico a 65°C durante 3 y 7 días.

Al igual que en los dos casos anteriores, no se presentan cambios en los espectros cuando el curado se realiza en baño térmico.

6.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se han analizado los conglomerantes activados alcalinamente elaborados con los diferentes residuos silicoaluminosos mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para estudiar la microestructura de los mismos y ver su evolución con el tiempo de curado.

Según L. Provis y Van Deventer [41] los procesos de geopolimerización no son uniformes en todo el gel y varían localmente de un punto de la matriz a otro, en función de la distribución de tamaño de partícula y las características químicas de cada zona (por ejemplo valores de pH). Por este motivo, varias morfologías pueden coexistir en una sola pasta, como veremos a continuación: partículas que no han reaccionado, partículas atacadas por la solución alcalina pero que mantienen su forma, productos de reacción, etc.

Al igual que en los casos anteriores, se han llevado a cabo dos tipos de curado: en cámara húmeda y en baño térmico a 65°C.

6.1.4.1 Curado en cámara húmeda

A continuación, se muestran las micrografías correspondientes a los diferentes conglomerantes elaborados, curados en cámara húmeda a 7 y 90 días para ver la evolución de los productos resultantes de la reacción de geopolimerización.

Escoria (ESC)

La Figura V.6.18, muestra las micrografías correspondientes a las pastas elaboradas a partir de la escoria como precursor, tanto la pasta CONTROL (Figura V.6.18-A y B) curada en cámara húmeda a 7 y 90 días, como la pasta CCAO (Figura V.6.18 – C) curada en cámara húmeda durante 7 días.

Se observa en las dos primeras micrografías, correspondientes a la pasta CONTROL a 7 y 90 días de curado, respectivamente, que la matriz es densa y compacta. Se presenta muy polimerizada y homogénea con estructura poco porosa.

No se detectan partículas de escoria sin reaccionar con la solución alcalina. Esto quiere decir que el proceso de geopolimerización se ha producido de forma satisfactoria y que la concentración de la solución alcalina es óptima, lo que se traduciría también en una resistencia a compresión elevada.

Cabe destacar que no se presentan diferencias en la microestructura con el tiempo de curado.

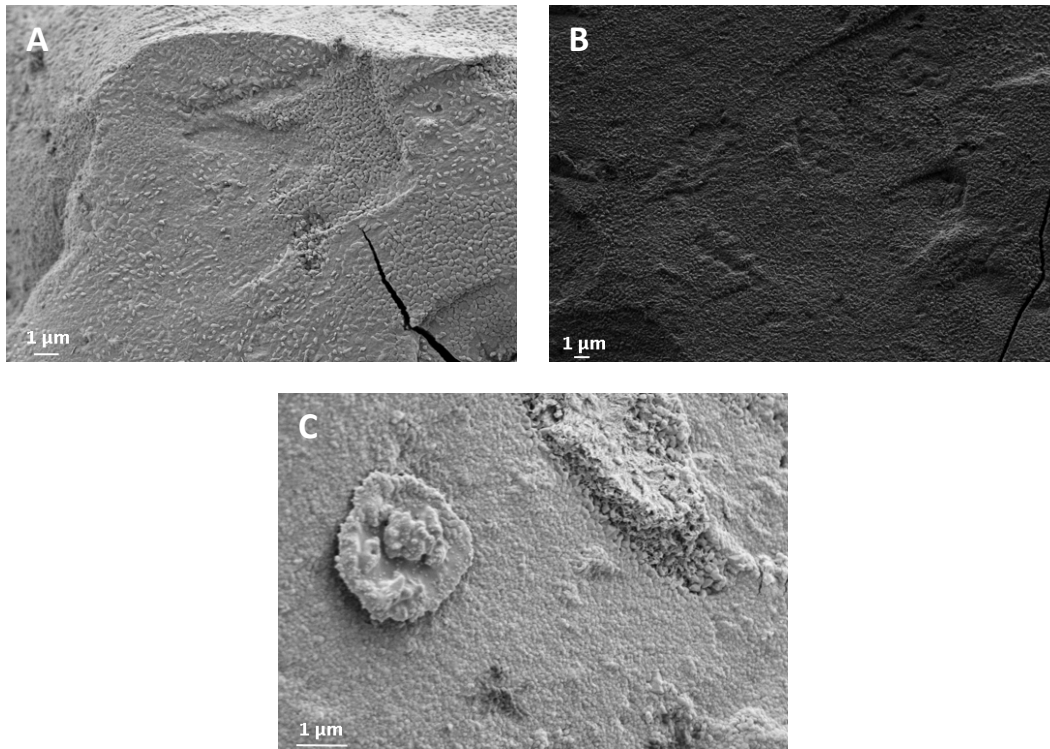


Figura V.6.18 – Micrografías correspondientes a las pastas elaboradas con escoria y curadas a temperatura ambiente: A) CONTROL 7 días; B) CONTROL 90 días; C) CCAO 7 días

Respecto a la micrografía C, correspondiente con la pasta CCAO curada a 7 días en cámara húmeda, se observa también, al igual que ocurre con la pasta CONTROL, que la matriz es densa y compacta. Sin embargo, en este caso, se aprecia alguna partícula de CCAO que está parcialmente disuelta.

La matriz formada por los conglomerantes a base de escoria se caracteriza por ser una matriz densa y compacta, como constata también Berhan S. Gebregziabihier et al [42] y F. Puertas et al [23], entre otros.

Ladrillo molido (LAD)

A continuación, en la Figura V.6.19, se muestran las micrografías correspondientes a las pastas elaboradas a partir de ladrillo molido como material precursor, tanto la pasta

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

CONTROL (Figura V.6.19-A y B), como la pasta CCAO (Figura V.6.19 – C y D) curadas en cámara húmeda durante 7 y 90 días respectivamente.

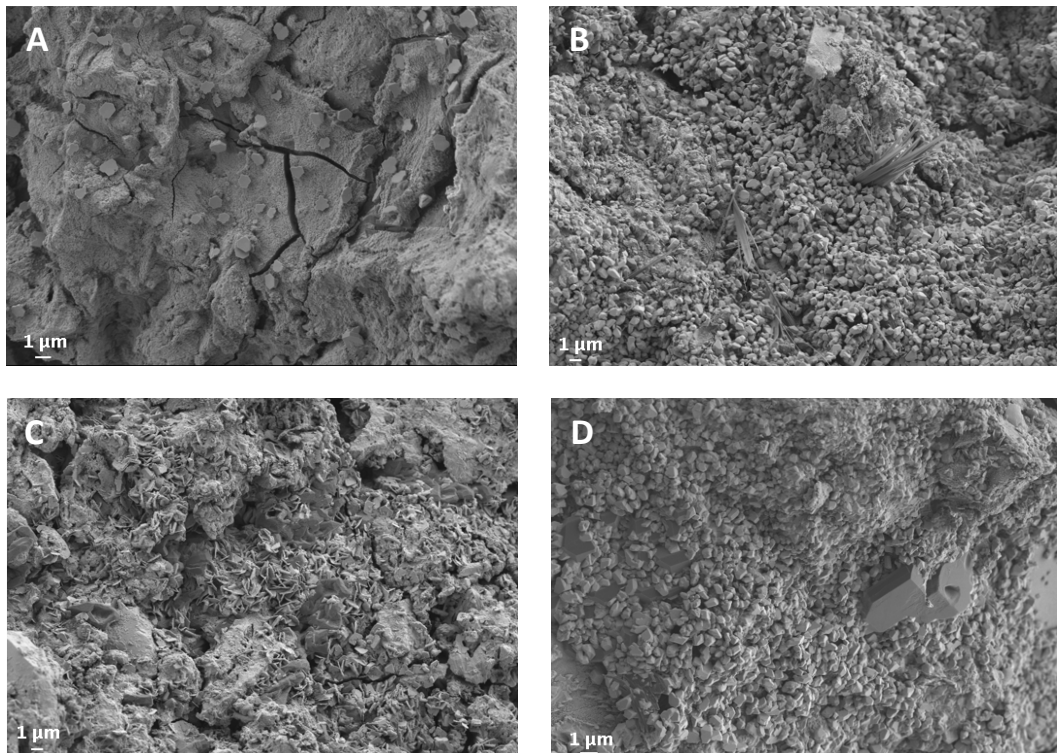


Figura V.6.19 – Micrografías correspondientes a las pastas elaboradas con ladrillo molido y curadas a temperatura ambiente: A) CONTROL 7 días; B) CONTROL 90 días; C) CCAO 7 días; D) CCAO 90 días.

En general, se observan diferentes morfologías que dan lugar a una microestructura heterogénea en donde se podrían detectar partículas de ladrillo sin reaccionar rodeadas de productos resultantes de la reacción de activación alcalina o geopolimerización.

Se observan formaciones cristalinas en todas las pastas que pueden ser tipo Rankinita o de formaciones feldespáticas, con diferentes formas, siendo muy similares las correspondientes a la edad de 90 días tanto en la pasta CONTROL como en la pasta CCAO (B y D).

En la micrografía B, se observan también fases cristalinas en forma de “agujas” que podría ser un carbonato de sodio (natrita) formado por carbonatación atmosférica. Esto

sucede en pastas con elevadas concentraciones del ion Na^+ [43]. De acuerdo a L. Reig et al [32], se considera un exceso de sodio para conglomerantes activados alcalinamente a base de ladrillo molido, cuando la molalidad es superior a 7, valor utilizado en este caso.

Cemento hidratado carbonatado (CHC)

Las micrografías obtenidas cuando se utiliza el CHC como precursor en la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente, se muestran en la Figura V.6.20. Las micrografías A y B se corresponden con la pasta CONTROL, curada a 7 y 90 días, respectivamente. Y las micrografías C y D, se corresponden con la pasta CCAO, curada a 7 y 90 días respectivamente.

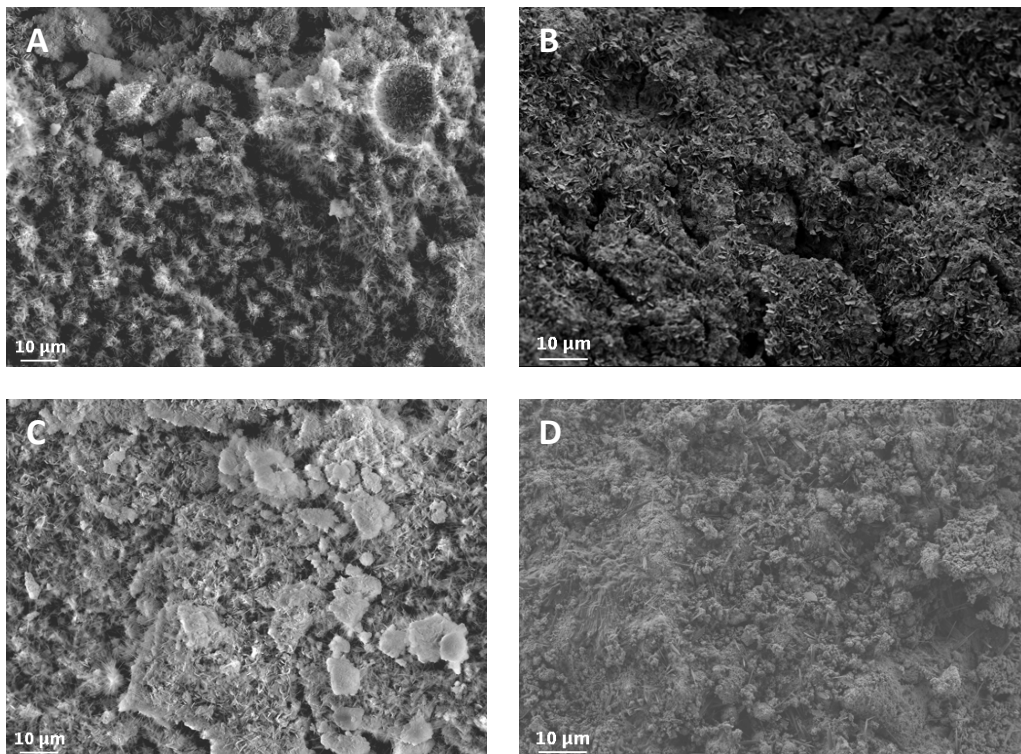


Figura V.6.20 – Micrografías correspondientes a las pastas elaboradas con cemento hidratado carbonatado y curadas a temperatura ambiente: A) CONTROL 7 días; B) CONTROL 90 días; C) CCAO 7 días; D) CCAO 90 días.

En general, se observa una morfología similar a la del material de partida, amorfa más compacta y rica en sodio, calcio y sílice.

En la micrografía A, se muestra un aspecto fibroso, el cual se podría atribuir a la presencia de Termonatrita que podrían ser producto de carbonatación. A mayores edades de curado (micrografía B), se observa que la microestructura va evolucionando con la formación de productos irregulares y laminares que podrían deberse a la presencia de geles tipo C-A-S-H [18].

Para las pastas CCAO (micrografías C y D), sucede la misma evolución observada en los controles pero en menor medida.

6.1.4.2 Curado en baño térmico a 65°C

Escoria (ESC)

La Figura V.6.21, muestra las micrografías correspondientes a las pastas elaboradas a partir de la escoria como precursor, tanto la pasta CONTROL (Figura V.6.21-A) como la pasta CCAO (Figura V.6.21 – B), curadas en baño térmico a 65°C durante 3 días.

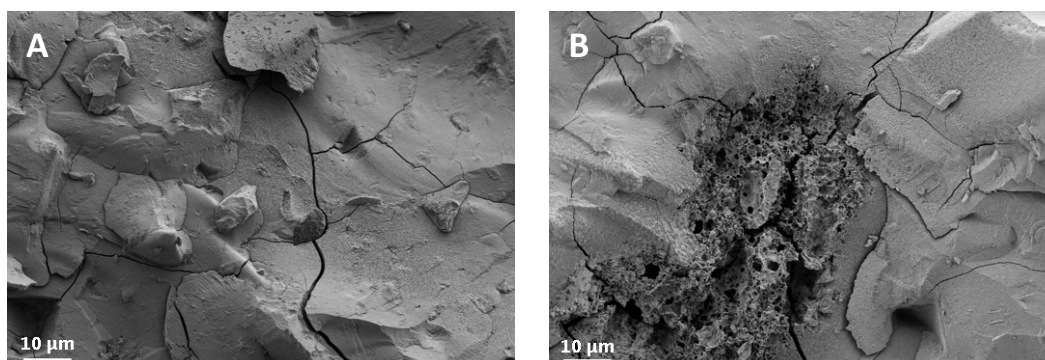


Figura V.6.21 – Micrografías correspondientes a las pastas elaboradas con escoria y curadas en baño térmico: A) CONTROL 3 días; B) CCAO 3 días

Como se puede observar en las micrografías, y al igual que ocurre cuando el curado se realiza en cámara húmeda, se presenta una matriz densa, compacta y poco porosa. En el caso de la pasta CCAO, al igual que el curado a temperatura ambiente (figura V.6.18) también se observa una partícula de CCAO parcialmente disuelta que se ha incorporado a la matriz.

Ladrillo molido (LAD)

A continuación, en la Figura V.6.22, se muestran las micrografías correspondientes a las pastas elaboradas a partir de ladrillo molido como precursor, tanto la pasta CONTROL (Figura V.6.22-A y B), como la pasta CCAO (Figura V.6.22 – C y D) curadas en baño térmico durante 3 y 28 días respectivamente.

Se observa una matriz más densa y compacta que en el caso del curado en cámara húmeda, sin embargo se identifican también formaciones cristalinas tipo “aguja” en todas las pastas.

En las pastas CCAO, se observan partículas de ladrillo sin reaccionar que provocan una discontinuidad en la matriz y que influirá sobre las propiedades del geopolímero.

Estudios llevados a cabo por Zhang Yunsheng et al [44] afirman que la presencia de partículas sin reaccionar en la matriz reduce la resistencia a compresión, mientras que Ioanna Kourti et al [45], detectaron que las partículas sin reaccionar podrían incrementar la resistencia y la tenacidad.

En la figura C, que se corresponde con la pasta CCAO con 3 días de curado en baño térmico, se observan las mismas formaciones cristalinas que las identificadas en las Figuras V.6.19 - B y D, de las pastas curadas en cámara húmeda.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

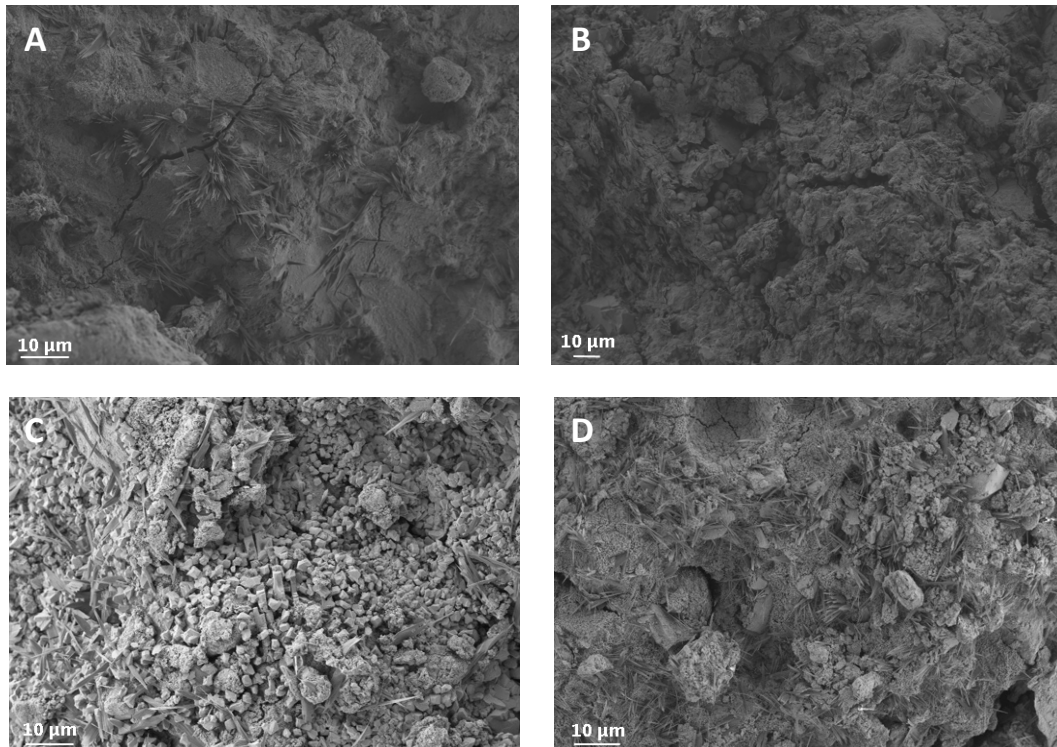


Figura V.6.22 – Micrografías correspondientes a las pastas elaboradas con ladrillo molido y curadas en baño térmico: A) CONTROL 3 días; B) CONTROL 28 días; C) CCAO 3 días; D) CCAO 28 días.

Cemento hidratado carbonatado (CHC)

La Figura V.6.23, muestra las micrografías correspondientes a las pastas elaboradas a partir del CHC como precursor, tanto la pasta CONTROL (Figura V.6.23-A y B) como la pasta CCAO (Figura V.6.23 – C y D), curadas en baño térmico a 65°C durante 3 y 7 días.

De la misma forma que ocurre cuando el curado se realiza en cámara húmeda, se aprecia, tanto en la pasta CONTROL como en la pasta CCAO, una microestructura fibrosa con formaciones irregulares y laminares.

En este caso, ese aspecto fibroso y poroso está presente en mayor medida para los mayores tiempos de curado.

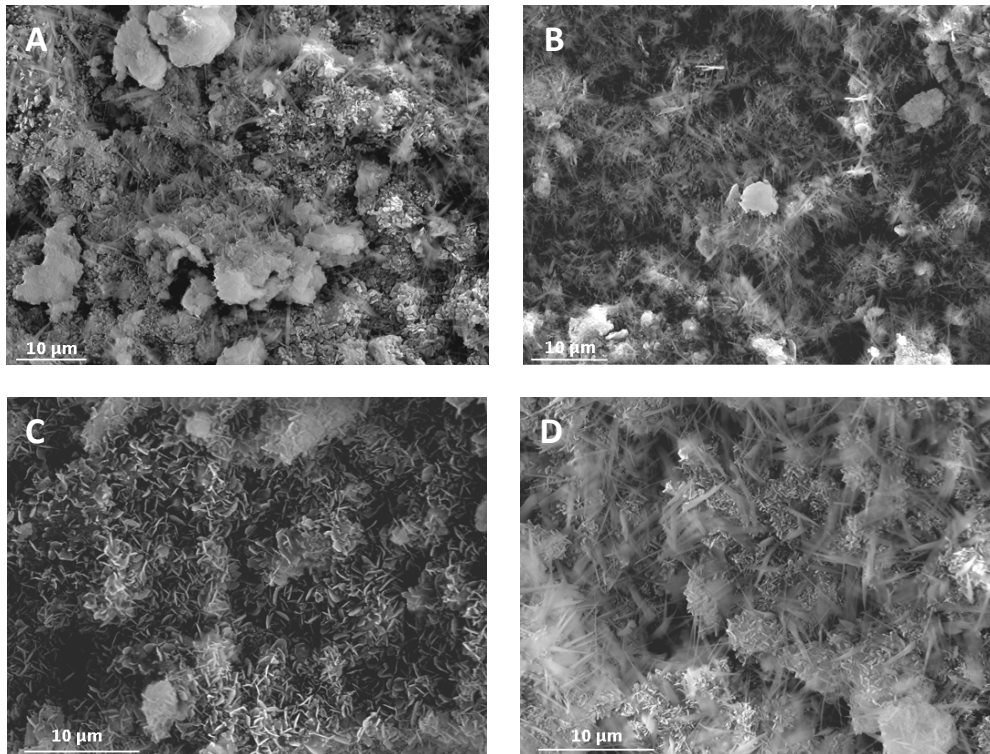


Figura V.6.23 – Micrografías correspondientes a las pastas elaboradas con cemento hidratado carbonatado y curadas en baño térmico: A) CONTROL 7 días; B) CONTROL 90 días; C) CCAO 7 días; D) CCAO 90 días.

6.2 Propiedades mecánicas

Los ensayos mecánicos han sido realizados para analizar la viabilidad de la fabricación de los conglomerantes activados alcalinamente utilizando los distintos residuos analizados en el presente capítulo. De esta forma se podrían estudiar las diferentes aplicaciones de estos materiales en el ámbito de la construcción civil [46].

Para la realización de dichos ensayos mecánicos, se han elaborado morteros y se han curado en baño térmico a 65°C, para acelerar la reacción de geopolimerización y prever las resistencias mecánicas que llegarían a desarrollar los morteros curados a temperatura ambiente durante períodos más largos.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

En cuanto a la preparación de los morteros en los que se han utilizado mezclas de CCAO y NaOH en la elaboración del activador alcalino, se han seleccionado los siguientes tratamientos térmicos: reflujo durante 60 minutos (R60) y reacción en recipiente termostático durante 24 horas (T24h). Se han elegido estos tratamientos, porque son los utilizados en el estudio de los conglomerantes activados alcalinamente en los que se emplea FCC como precursor, pudiéndose así realizar las comparaciones pertinentes.

En el caso de los morteros en los que se utiliza CHC, se ha tenido que aumentar la relación agua/conglomerante hasta 0,6 debido a que la relación utilizada para la elaboración de pastas (0,5), conducía a morteros extremadamente secos y poco trabajables.

En la Figura V.6.24, se muestran los valores de resistencia a compresión (MPa) obtenidos para los morteros activados con escoria curados en baño térmico a 65°C durante 1 y 3 días. Se presentan los resultados para los morteros CONTROL y los morteros elaborados a partir de CCAO utilizando los dos tratamientos mencionados anteriormente (R60 y T24h).

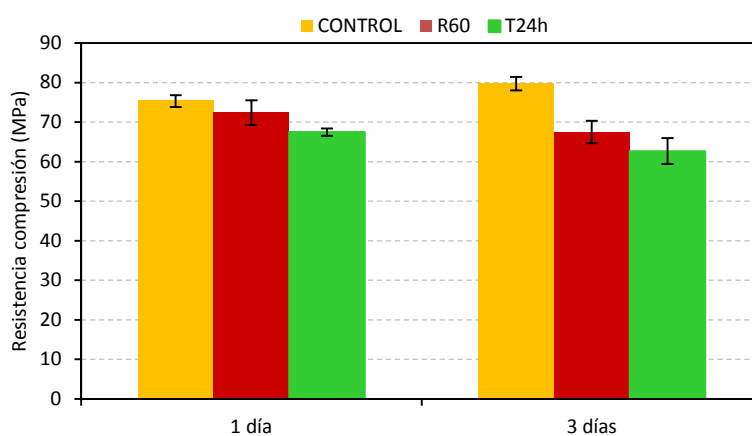


Figura V.6.24 – Variación de la resistencia a compresión (MPa) de los morteros activados con escoria curados en baño térmico a 65°C durante 1 y 3 días.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que los morteros activados con escoria presentan resistencias a compresión elevadas, lo que se corresponde con una matriz densa y compacta observada mediante SEM. Los morteros CONTROL presentan

resistencias superiores a las de los morteros elaborados a partir de CCAO, tanto a 1 como a 3 días de curado.

Los morteros elaborados con CCAO presentan resistencias similares entre sí, siendo ligeramente superiores las obtenidas cuando se utiliza el tratamiento de reflujado a la mezcla de CCAO y NaOH para la síntesis del activador alcalino. Sin embargo, en ambos casos, no se observan avances de la resistencia a compresión con el tiempo de curado.

Cabe destacar, que para los tres casos, la resistencia a compresión obtenida es superior a la presentada por M. M. Tashima [24], para conglomerantes activados alcalinamente a base de VCAS con la misma concentración del activador. De la misma forma, a 1 día de curado en baño térmico, los valores de resistencia a compresión obtenidos son el doble de los obtenidos por Berhan S. Gebregziabihier et al [42], a un día de curado en cámara húmeda, en conglomerantes activados alcalinamente utilizando la escoria como precursor.

A continuación, se muestran en la Figura V.6.25, los resultados de resistencia mecánica (MPa) obtenidos para los morteros activados con ladrillo molido, tanto morteros CONTROL como los morteros elaborados a partir de la CCAO, curados en baño térmico durante 1 y 3 días.

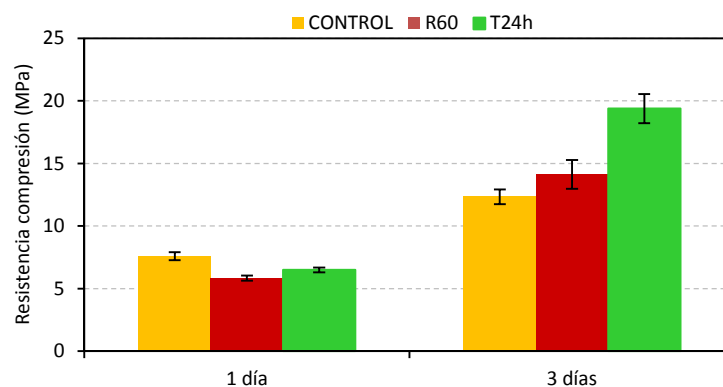


Figura V.6.25 – Variación de la resistencia a compresión (MPa) de los morteros activados con ladrillo molido curados en baño térmico a 65°C durante 1 y 3 días.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

En general, las resistencias obtenidas son muy inferiores a las que presentan los morteros con escoria, parece que la activación de este residuo es baja, ya que las resistencias a compresión no superan en ningún caso los 20 MPa.

De acuerdo a F. Puertas et al [47], la concentración óptima del activador para este tipo de residuos cerámicos sería de 6 (en nuestro caso es próximo a este valor: 7 molal). Estos autores afirman que no hay variaciones significativas en la resistencia mecánica cuando se varía el tipo o cantidad de activador.

En los tres casos aumenta la resistencia obtenida con el tiempo de curado, siendo ésta superior para los morteros elaborados a partir de CCAO respecto de los morteros CONTROL y obteniéndose mejores resultados a 3 días de curado, cuando el tratamiento aplicado a la solución activadora es el T24h.

Por último, en la Figura V.6.26, se presentan los resultados obtenidos para los morteros activados con cemento hidratado carbonatado. En este caso, se ha realizado un curado a 3 días en baño térmico debido a que las resistencias a 1 día no se pudieron detectar debido a que eran extremadamente bajas.

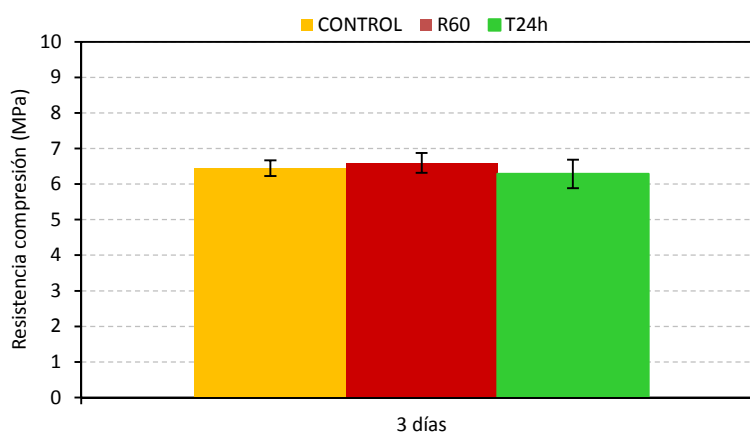


Figura V.6.26 – Variación de la resistencia a compresión (MPa) de los morteros activados con cemento hidratado carbonatado curados en baño térmico a 65°C durante 3 días.

Como se puede observar en la gráfica, los resultados de resistencia a compresión (MPa) de los morteros activados con cemento hidratado carbonatado es muy baja a 3 días, ya que apenas supera los 6 MPa. Este dato es inferior al obtenido por J. Payá et al [29] en

morteros curados a temperatura ambiente durante 3 días con una molalidad de 5, en donde la resistencia ha sido de 14 MPa. Estos autores afirman que el proceso de geopolimerización para este tipo de precursor se da de forma óptima cuando el curado se realiza a alta temperatura, obteniéndose mejores resultados de resistencia mecánica que cuando se realizan curados a temperatura ambiente. Además de esto, la dosificación elegida para la fabricación de los morteros, es una variable que afecta mucho al desarrollo de resistencias mecánicas.

Los datos tan bajos de resistencia mecánica podrían ser debidos a que el contenido de sílice (12,14%) y alúmina (2,79%) presentes en el cemento hidratado carbonatado es muy bajo y la matriz, como se ha visto mediante SEM es muy porosa y poco compacta. Además la influencia de la cantidad de carbonato en el material de partida, puede crear probablemente productos carbonatados que son frágiles y no aportan resistencia mecánica a la muestra.

En la Tabla V.6.9, se muestran los resultados de resistencias mecánicas a compresión (MPa) para todos los morteros descritos anteriormente en comparación con los resultados de resistencias mecánicas obtenidos en morteros activados con FCC y curados en baño térmico a 65°C durante 1 y 3 días, a excepción de los morteros activados con CHC que se han curado a 3 días en baño térmico. Así mismo, en la Figura V.6.27, se han representado los resultados de resistencia a compresión de los morteros a 3 días de curado en baño térmico a 65°C.

Tratamiento	Tiempo curado	ESC	LAD	CHC	FCC
CONTROL	1 día	75,34±1,49	7,59±0,32		40,90±1,12
	3 días	79,75±1,70	12,34±0,59	6,44±0,22	44,92±1,78
R60	1 día	72,38±3,11	5,85±0,20		33,13±0,99
	3 días	67,50±2,85	14,14±1,15	6,60±0,28	35,98±0,89
T24h	1 día	67,48±0,90	6,50±0,19		34,94±1,29
	3 días	62,68±3,28	19,39±1,17	6,29±0,40	33,45±2,11

Tabla V.6.9 – Resistencia a compresión (MPa) de los morteros elaborados con ESC, LAD, CHC y FCC, curados en baño térmico a 65°C.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

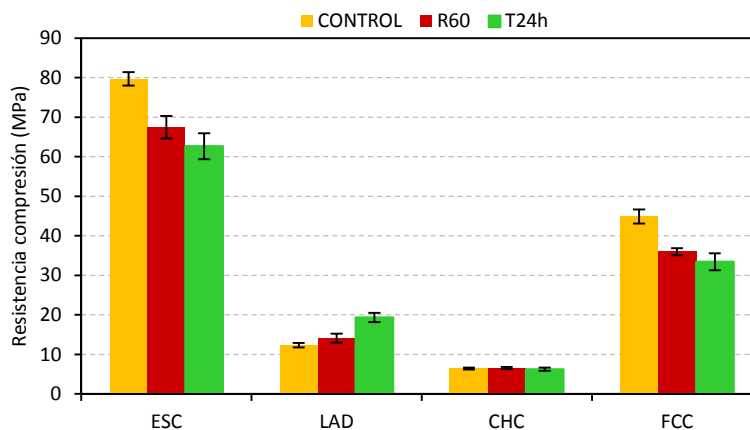


Figura V.6.27 – Resistencia a compresión (MPa) de los morteros elaborados con ESC, LAD, CHC y FCC, curados en baño térmico a 65°C durante 3 días.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que los morteros activados con escoria presentan los valores de resistencia mayores, tanto para los morteros CONTROL como para los morteros con CCAO.

En cuanto a las resistencias obtenidas en morteros activados con FCC, éstas son prácticamente la mitad de las obtenidas en morteros con escoria, sin embargo muy superiores a las obtenidas con los morteros activados con LAD y CHC.

6.3 Conclusiones

Los conglomerantes activados alcalinamente que utilizan escoria, presentan una matriz compacta y densa que se traduce en resultados de resistencia mecánica muy elevados, independientemente del tipo de activador utilizado.

El cemento hidratado carbonatado y el ladrillo molido pueden ser activados por soluciones alcalinas, tanto si se utiliza silicato de sodio comercial como si se sintetiza a partir de otro residuo como puede ser la ceniza de cáscara de arroz.

En cuanto al ladrillo molido, se observa la presencia de productos cristalinos en su microestructura que tienden a modificarse o incluso a desaparecer con el tiempo de curado. Mecánicamente se puede afirmar que son estables y que el proceso de geopolimerización avanza con el tiempo de curado en baño térmico.

Respecto al CHC, se ha conseguido generar un proceso de geopolimerización de los geles de sílice y alúmina presentes en el material carbonatado, por lo que se podría afirmar que el CHC es un conglomerante de baja emisión de CO₂. Los geopolímeros formados son mecánicamente estables cuando el curado se realiza en baño térmico, por lo que la activación alcalina de este material podría constituir una alternativa importante de uso de la fracción rica en cemento perteneciente a los residuos de construcción y demolición, si bien las resistencias obtenidas son bajas.

De forma general podemos concluir que el uso de activadores alcalinos obtenidos a partir de mezclas de CCA0 y NaOH, en las condiciones estudiadas, se manifiesta como una opción viable para obtención de cementos activados alcalinamente a partir de los precursores estudiados, si bien la resistencia mecánica de los morteros depende en gran medida del precursor utilizado. De los precursores estudiados, la mayor resistencia mecánica correspondió a la escoria, seguida del FCC, ladrillo molido y cemento hidratado carbonatado.

6.4 Referencias bibliográficas

- [1] J. Davidovits, "Geopolymer: inorganic polymeric new materials," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, pp. 1633–1653, 1991.
- [2] Ali Nazari and Arash Famil Rohani, "Alkali-activated geopolymer produced by seeded fly ash and rice husk bark ash," *Advances in Cement Research*, vol. 24, no. 5, pp. 301–309, 2012.
- [3] K. Celik, C. Meral, A. Petek Gursel, P. K. Mehta, A. Horvath, and P. J. M. Monteiro, "Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder," *Cement and Concrete Composites*, vol. 56, pp. 59–72, Feb. 2015.
- [4] H. Bohlooli, A. Nazari, G. Khalaj, M. M. Kaykha, and S. Riahi, "Experimental investigations and fuzzy logic modeling of compressive strength of geopolymers with seeded fly ash and rice husk bark ash," *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 3, pp. 1293–1301, Abril 2012.
- [5] A. Fernández-Jiménez and F. Puertas, "The alkali–silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 7, pp. 1019–1024, Jul. 2002.

- [6] Y. Fu, L. Cai, and W. Yonggen, "Freeze–thaw cycle test and damage mechanics models of alkali-activated slag concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 7, pp. 3144–3148, Jul. 2011.
- [7] I. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdan, and J. S. J. van Deventer, "Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash," *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, pp. 125–135, Enero 2014.
- [8] H. K. Tchakoute, A. Elimbi, E. Yanne, and C. N. Djangang, "Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature," *Cement and Concrete Composites*, vol. 38, pp. 75–81, Abril 2013.
- [9] P. N. Lemougna, U. F. Chinje Melo, M.-P. Delplancke, and H. Rahier, "Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash," *Construction and Building Materials*, vol. 48, pp. 278–286, Nov. 2013.
- [10] J. He, J. Zhang, Y. Yu, and G. Zhang, "The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study," *Construction and Building Materials*, vol. 30, pp. 80–91, May 2012.
- [11] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, and C. Yue, "Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer," *Applied Clay Science*, vol. 43, no. 2, pp. 218–223, Feb. 2009.
- [12] N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić, and R. Petrović, "Physical–mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash–blast furnace slag blends," *Ceramics International*, vol. 41, no. 1, Part B, pp. 1421–1435, Enero 2015.
- [13] N. K. Lee and H. K. Lee, "Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature," *Construction and Building Materials*, vol. 47, pp. 1201–1209, Oct. 2013.
- [14] N. R. Rakhimova, R. Z. Rakhimov, Y. N. Osin, N. I. Naumkina, A. M. Gubaidullina, G. I. Yakovlev, and A. V. Shaybadullina, "Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag–metakaolin cements," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 457, pp. 186–195, Feb. 2015.

- [15] K. J. D. Mackenzie and M. Welter, "18 - Geopolymer (aluminosilicate) composites: synthesis, properties and applications," in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, I. M. Low, Ed. Woodhead Publishing, 2014, pp. 445–470.
- [16] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, "Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste," *Construction and Building Materials*, vol. 43, pp. 98–106, Jun. 2013.
- [17] N. Bouzón, J. Payá, M. V. Borrachero, L. Soriano, M. M. Tashima, and J. Monzó, "Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders," *Materials Letters*, vol. 115, pp. 72–74, Enero 2014.
- [18] Yasna Pamela Segura Sierpe, "Estudios preliminares de cemento hidratado para su reutilización en geopolímeros," Trabajo de investigación, Universitat Politècnica de Valencia, 2013.
- [19] V. N. Castaldelli, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, "Use of slag/sugar cane bagasse ash (SCBA) blends in the production of alkali-activated materials," *Materials*, vol. 6, pp. 3108–3127, 2013.
- [20] S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, and J. L. Provis, "Performance at high temperature of alkali-activated slag pastes produced with silica fume and rice husk ash based activators," *Materiales de Construcción*, vol. 65, no. 318, Jun. 2015.
- [21] F. Puertas and M. Torres-Carrasco, "Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation," *Cement and Concrete Research*, vol. 57, pp. 95–104, Mar. 2014.
- [22] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro," *Materiales de Construcción*, vol. 45, no. 239, 1995.
- [23] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, "A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 12, pp. 2043–2056, Oct. 2011.
- [24] M. M. Tashima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)," Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, 2012.
- [25] Susan A. Bernal, Ruby Mejía de Gutierrez, John L. Provis, and Volker Rose, "Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 898–907, 2010.

- [26] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)," *Materials Letters*, vol. 80, no. 0, pp. 50–52, Agosto 2012.
- [27] Erich D. Rodríguez, "Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante," Trabajo de investigación, Universitat Politècnica de Valencia, 2009.
- [28] G. Villain, M. Thiery, and G. Platret, "Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry," *Cement and Concrete Research*, vol. 37, no. 8, pp. 1182–1192, Agosto 2007.
- [29] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, and M. M. Tashima, "A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement," *Materials Letters*, vol. 74, no. 0, pp. 223–225, May 2012.
- [30] M. A. Villaquirán, E. D. Rodríguez, and R. Mejía de Gutiérrez, "Evolución térmica de sistemas compuestos geopoliméricos binarios basados en metacaolín con la incorporación de fuentes de sílice alternativas," *Revista Colombiana de materiales*, vol. 5, pp. 17–23, 2013.
- [31] J. L. Stakebake, "Characterization of natural chabazite and 5A synthetic zeolites: Part I. Thermal and outgassing properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 99, no. 1, pp. 41–49, May 1984.
- [32] L. Reig, M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, "Alkaline Activation of Ceramic Waste Materials," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, no. 4, pp. 729–736, 2013.
- [33] J. A. Gadsden, *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. London: Butterworths, 1975.
- [34] F. B. Reig, J. V. G. Adelantado, and M. C. M. Moya Moreno, "FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples," *Talanta*, vol. 58, no. 4, pp. 811–821, Oct. 2002.
- [35] I. Garcia-Lodeiro, D. E. Macphee, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 147–153, 2009.
- [36] Ping Yu, R. James Kirkpatrick, Brent Poe, Paul F. McMillan, and Xiandong Cong, "Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared

- Spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 742–748, Mar. 1999.
- [37] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "In Situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation," *Langmuir*, vol. 23, no. 17, pp. 9076–9082, Agosto 2007.
- [38] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 357, no. 2, pp. 384–392, May 2011.
- [39] M. Tatzber, M. Stemmer, H. Spiegel, C. Katzlberger, G. Haberhauer, and M. H. Gerzabek, "An alternative method to measure carbonate in soils by FTIR spectroscopy," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 5, pp. 9–12, 2007.
- [40] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 106, no. 1–3, pp. 180–191, Nov. 2007.
- [41] John L. Provis and Jannie S. J. van Deventer, Eds., *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [42] B. S. Gebregziabihier, R. Thomas, and S. Peethamparan, "Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag," *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 91–102, Enero 2015.
- [43] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Minerals Engineering*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, Nov. 2007.
- [44] Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, and C. Lin, "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 143, no. 1–2, pp. 206–213, May 2007.
- [45] I. Kourtí, D. A. Rani, D. Deegan, A. R. Boccaccini, and C. R. Cheeseman, "Production of geopolymers using glass produced from DC plasma treatment of air pollution control (APC) residues," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, no. 1–3, pp. 704–709, Abril 2010.
- [46] John L. Provis, Grant C. Lukey, and Jannie S. J. van Deventer, "Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 12, pp. 3075–3085, 2005.

- [47] F. Puertas, A. Barba, M. F. Gazulla, M. P. Gómez, M. Palacios, and S. Martínez-Ramírez, "Residuos cerámicos para su posible uso como materia prima en la fabricación de clínker de cemento Portland: caracterización y activación alcalina," *Materiales de Construcción*, vol. 56, no. 281, pp. 73–84, Mar. 2006.

7_HORMIGONES GEOPOLIMÉRICOS

Una vez se conoce con detalle la microestructura y resistencia mecánica de los conglomerantes activados alcalinamente a base de FCC y elaborados con un residuo agroindustrial como es la ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice, lo que se pretende en este apartado es aumentar la escala de estudio siguiendo con la elaboración de hormigones geopoliméricos para la elaboración de elementos prefabricados como son los bloques para uso en construcciones de bajo coste económico y medioambiental en países en desarrollo.

Para llevar a cabo la realización de dichos elementos prefabricados, en este estudio se fabrican, en primer lugar, probetas cúbicas para valorar la resistencia a compresión en función de la relación árido/conglomerante. Seguidamente, se estudia la adición de filler calizo (material inerte), como sustitución parcial de conglomerante (FCC) y finalmente, se fabrican bloques huecos mediante una bloquera autónoma y se evalúa su resistencia a compresión.

Todos los valores de resistencia a compresión obtenidos en el presente apartado, se muestran en el Anexo IV.

7.1 Dosificación del hormigón

El hormigón geopolimérico está constituido por áridos, que consisten en una mezcla de arena machacada y una grava de tamaño 4/6, ambas de origen calizo, por un conglomerante que es el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) y un activador alcalino que está constituido por la mezcla de H₂O, NaOH industrial y ceniza de cáscara de arroz original (CCAO).

Es necesario detallar las relaciones y concentraciones adoptadas, a partir de las cuales se han realizado las dosificaciones:

7.1.1 Relación grava/arena

La relación grava/arena fue de 1,5. Esta relación ha sido seleccionada teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos en un anterior proyecto realizado en el Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH) de la Universitat Politècnica de Valencia (UPV). En dicho trabajo se han fabricado bloques en base a mezclas cal-puzolana, disminuyendo de esta forma, el consumo de cemento Portland[1].

7.1.2 Relación árido/conglomerante

Se han utilizado diferentes relaciones árido/conglomerante, partiendo de 3,33, valor muy próximo a la relación arena/conglomerante utilizada para la fabricación de los morteros de activación alcalina (valor igual a 3), aumentando proporcionalmente a 4,44; 5,55 y 6,66 con el fin de reducir la cantidad de conglomerante para conseguir un ahorro económico y medioambiental.

7.1.3 Preparación del activador alcalino

Para la elaboración del activador alcalino se ha utilizado la misma dosificación que para los morteros, siendo la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1,17$, la relación agua/conglomerante igual a 0,6, la molalidad de Na^+ igual a 7,5 y la concentración de silicato sódico respecto a la masa total de agua ha sido del 60%. Tal como se ha comentado anteriormente, dicho silicato sódico ha sido sintetizado a partir de mezclas de CCA y NaOH. Una vez se haya formado el geopolímero (adicionando el FCC) la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ habrá aumentado hasta 2,19.

La elaboración del activador alcalino se inicia pesando la cantidad de los tres componentes necesarios para cada dosificación. Cada amasada de hormigón es de 32 litros, por lo que dichas cantidades fueron divididas de tal forma que el volumen de cada división no superase, aproximadamente, un tercio del volumen del recipiente utilizado, debido a la elevada temperatura que alcanza la mezcla (próxima a 90°C) y a la presión interior que se genera.

En primer lugar, se adiciona el agua, seguida de la CCAO y finalmente se introduce el hidróxido de sodio (NaOH). Para obtener una mezcla homogénea, cada recipiente que contiene la disolución se agita manualmente hasta que el NaOH se haya disuelto. Seguidamente, cada recipiente es colocado en un baño térmico a 65 ± 2 °C durante 24 horas, como se puede observar en la Figura V.7.1. Durante todo este tiempo se han realizado agitaciones manuales de la mezcla, de 1 minuto de duración en tres ocasiones, con una separación de 3 horas consecutivas.



Figura V.7.1 - Activador alcalino en baño térmico a 65°C

Cuando se cumple el tiempo establecido (24 horas) se sacan del baño los recipientes que contienen el activador y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente para poder realizar el amasado del hormigón. En general, el tiempo necesario para que esto suceda es de 2 horas.

La temperatura a la que está el baño y la agitación favorecen las reacciones de disolución de la sílice, y a su vez, se evita que se produzca una decantación en el interior.

Una vez se encuentra el activador alcalino a temperatura ambiente se procede al amasado, compactado, enmoldado y curado del hormigón. Todos estos procesos se han descrito detalladamente en el Capítulo IV_Metodología experimental.

7.1.4. Cálculos

Se detallan a continuación los cálculos que se realizaron para obtener la dosificación relativa a la primera serie de probetas (serie A1). Concretamente, se calcularán las cantidades que serían necesarias para 1m³ de hormigón.

Partimos de una cantidad de arena a partir de la cual obtenemos la masa de grava, de conglomerante y de agua, sucesivamente. Teniendo en cuenta esas relaciones, y que el volumen sumado por dichas cantidades debe ser igual o superior al metro cúbico, ajustamos la cantidad de arena:

$$M_{\text{ARENA}} = 651,5 \text{ kg}$$

Tal como se comentó en el apartado anterior, Grava/Arena = 1,5; resultando

$$M_{\text{GRAVA}} = 977,25 \text{ kg}$$

A partir de la relación árido/conglomerante, que en la serie A1 es igual a 3,33; tenemos

$$M_{\text{FCC}} = 489,11 \text{ kg}$$

Siendo la relación agua/conglomerante igual a 0,6; queda

$$M_{\text{AGUA}} = 293,47 \text{ kg}$$

Teniendo en cuenta las densidades del árido (2.720 kg/m³) y del FCC (2.500 kg/m³), confirmamos que el volumen total de árido, FCC y agua (despreciando el relativo a la CCA y el NaOH) es $V_{\text{ÁRIDO+FCC+AGUA}} = 1087,92 \text{ l}$, superior, por tanto, al volumen necesario de 1m³.

A partir de la masa de agua podemos calcular la cantidad de NaOH y de CCA necesarias para preparar la solución alcalina. Recordando el valor adoptado para la molalidad del NaOH (7,5 moles/ kg de H₂O) y sabiendo que su peso molecular $PM_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$, tenemos que

$$M_{\text{NaOH}} = 88,04 \text{ kg}$$

Para calcular la cantidad de CCA necesaria para sintetizar el silicato de sodio, es decir, la cantidad de CCA que aporte la misma cantidad de sílice (SiO₂) que aportaría un silicato de sodio reactivo químico, debemos tener en cuenta la composición de este último: 28% SiO₂, 8% Na₂O y 64% H₂O, en masa.

Teniendo en cuenta dicha composición, con la cantidad de agua de la presente dosificación ($M_{\text{AGUA}} = 293,47 \text{ kg}$), se pueden generar 458,54 kg de silicato de sodio. Dado que la concentración de silicato de sodio es del 60%, la cantidad de dicho silicato que se sintetiza es

$$M_{\text{SILICATO DE SODIO SINTETIZADO}} = 275,12 \text{ kg}$$

compuesto en un 28% por SiO₂, es decir, compuesto por 77,03 kg de SiO₂. Si tenemos en cuenta que la CCA se compone de un 90% de SiO₂, la cantidad de sílice que necesitamos para la solución es aportada por

$$M_{\text{CCA}} = 85,60 \text{ kg}$$

Ajustando los anteriores valores para 1m³ exacto de hormigón, se presentan en la Tabla V.7.1, a modo de síntesis, las cantidades necesarias para la fabricación de dicho metro cúbico de hormigón geopolimérico de la serie A1, en kg:

Áridos		Precursor	Solución activadora		
Arena	Grava	FCC	H ₂ O	NaOH	CCA
598,85	898,27	449,58	268,75	80,93	78,68

Tabla V.7.1 – Dosificación en kg/m³ de hormigón

7.2 Elaboración de probetas cúbicas

Se han elaborado probetas cúbicas de 10x10x10 cm³ para evaluar la variación de la resistencia mecánica del hormigón con el tiempo de curado en cámara húmeda. Las edades de curado a las que se han realizado los ensayos de resistencia mecánica, descritos en el Capítulo IV_Metodología experimental, son 1, 3, 7, 14, 28, 90, 180 y 360 días.

7.2.1 Influencia de la relación árido/conglomerante en la resistencia mecánica del hormigón

Se han diseñado 4 series de amasadas denominadas A1, A2, A3 y A4, con una relación árido/conglomerante de 3,33; 4,44; 5,55 y 6,66; respectivamente.

Como se ha comentado anteriormente, en todos los casos la relación agua/conglomerante ha sido de 0,6 a excepción de la serie A4, en la que se ha tenido que añadir agua durante el amasado debido a la falta de trabajabilidad y homogeneidad en la mezcla. De esta forma, y debido a la adición de agua, se ha reducido la molalidad a 6,8 y la nueva relación agua/conglomerante es de 0,66.

Las dosificaciones utilizadas para cada serie, para un metro cúbico de hormigón, se muestran en la Tabla V.7.2.

Serie	Árido/FCC	H ₂ O/FCC	Arena	Grava	FCC	H ₂ O	NaOH	CCAO	H ₂ O*
A1	3,33	0,6	598,85	898,27	449,58	268,75	80,93	78,68	-
A2	4,44	0,6	674,68	1012,03	341,94	227,92	68,38	66,49	-
A3	5,55	0,6	730,16	1095,24	328,89	197,34	59,20	57,55	-
A4	6,66	0,66	772,50	1158,75	289,97	173,99	52,20	50,75	17,42

Tabla V.7.2 – Cantidades utilizadas en la dosificación de un metro cúbico de hormigón geopolimérico (kg). *Agua añadida durante el amasado

Los resultados de resistencia a compresión de las probetas cúbicas tras un curado en cámara húmeda se muestran en la Figura V.7.2.

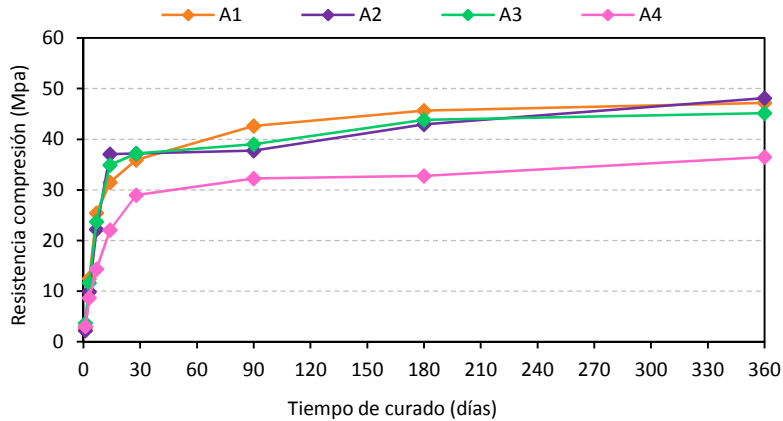


Figura V.7.2 – Variación de la resistencia a compresión de las series A1, A2, A3 y A4 con el tiempo de curado en cámara húmeda a 20°C y HR 100%

Se puede observar que para cada serie existe una importante ganancia de resistencia durante los primeros 28 días, siendo más progresivo el aumento de resistencia a partir de esta edad. Se constata una importante diferencia entre las series A1, A2 y A3 con la serie A4, probablemente debido a la adición de agua en el momento del amasado, que ha provocado una disminución de la alcalinidad en la mezcla al disminuir la molalidad.

Esta diferencia en la forma de preparación de las probetas de la serie A4 se debe a que inicialmente estaba prevista la preparación de la serie A4 con una relación agua/conglomerante 0,6, pero fue durante la preparación de las probetas que se constató la escasa trabajabilidad de la mezcla y se decidió añadir in situ una mayor cantidad de agua para incrementar la relación agua/conglomerante hasta 0,66, haciendo por tanto disminuir ligeramente la concentración de hidróxido sódico en la mezcla, hecho que sin duda ha debido tener influencia sobre el proceso de geopolimerización.

Cabe destacar que no existen diferencias significativas entre las series A1, A2 y A3 a pesar de que la variación en las relaciones árido/conglomerante sí es considerable (varía de 3,33 para la serie A1 a 5,55 para la serie A3), y ha supuesto una reducción en la cantidad de NaOH, CCAO y FCC utilizados.

7.2.2 Influencia de la adición de filler en la reología y resistencia mecánica del hormigón

Para ver el efecto que genera la sustitución de conglomerante por un inerte en la matriz del hormigón, se han diseñado otras dos nuevas series, denominadas A3-F75 y A4-F75. Estas series se derivan de las series A3 y A4 (sin adición de agua extra), respectivamente, con la diferencia que se reduce en un 75% la cantidad de conglomerante (FCC) y dicha cantidad se sustituye por filler calizo. De esta forma, se verá reducida la resistencia mecánica. En la tabla V.7.3 se muestran las dosificaciones empleadas para la elaboración de las dos series de probetas.

Serie	Árido/congl.	H ₂ O/congl.	Arena	Grava	FCC	Filler	H ₂ O	NaOH	CCA
A3-F75	5,55	0,6	730,16	1095,24	82,22	246,67	197,34	59,2	57,55
A4-F75	6,66	0,6	772,5	1158,75	72,49	217,48	173,99	52,2	50,75

Tabla V.7.3 – Dosificaciones para las series A3-F75 y A4-F75 (cantidades en kg)

La resistencia a compresión de las series A3-F75 y A4-F75 en comparación con las series A3 y A4 se muestra en la Figura V.7.3.

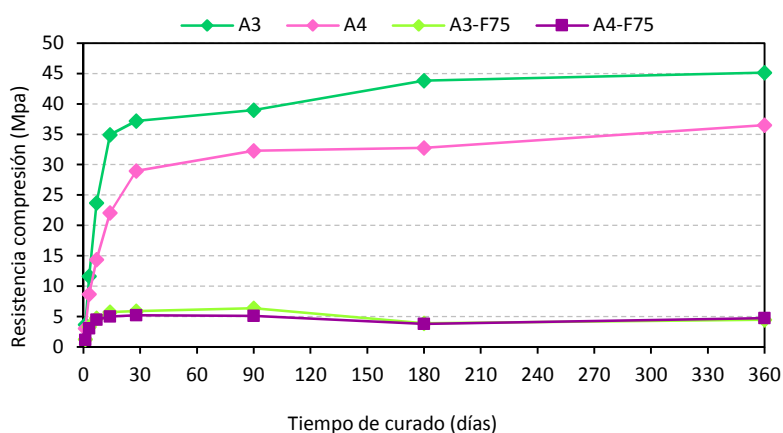


Figura V.7.3 – Variación de la resistencia a compresión de las series A3, A4, A3-F75 y A4-F75 con el tiempo de curado en cámara húmeda a 20°C y HR 95%

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto una considerable disminución de la resistencia, debido a la sustitución del 75% de conglomerante (FCC: precursor en la

reacción de geopolimerización) por filler calizo (inerte). Cabe destacar que dicha reducción ha supuesto una mejora considerable de la trabajabilidad de las mezclas.

La siguiente representación gráfica (Figura V.7.4) compara los valores de dispersión obtenidos en los ensayos de resistencia a compresión de las series A3 y A3-F75 mediante el cálculo de la desviación estándar, medida como la dispersión de los valores respecto al valor promedio. Se constata que en todos los casos la desviación estándar de los hormigones con filler es menor, lo que podría explicarse probablemente teniendo en cuenta una mejor compactación de los mismos, debido a la mejor trabajabilidad de éstos. Esta tendencia también tiene lugar entre las series A4 y A4-F75 donde, de igual modo, la desviación estándar de los hormigones con filler es menor en todos los casos.

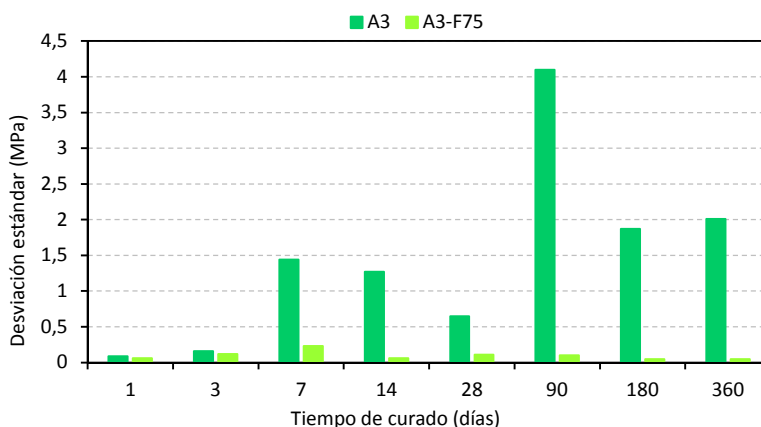


Figura V.7.4 – Desviación estándar de las series A3 y A3-F75 (con filler)

Es necesario mencionar, que las roturas en el ensayo de resistencia a compresión resultaron satisfactorias según lo establecido en la norma UNE-EN 12390-3[2]. En la Figura V.7.5, se muestran ejemplos de roturas satisfactorias en probetas cúbicas, que se corresponden con las obtenidas en este caso. Se muestra que las cuatro caras expuestas se rompen aproximadamente igual, generalmente con poco daño en las caras que están en contacto con los platos de la prensa.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

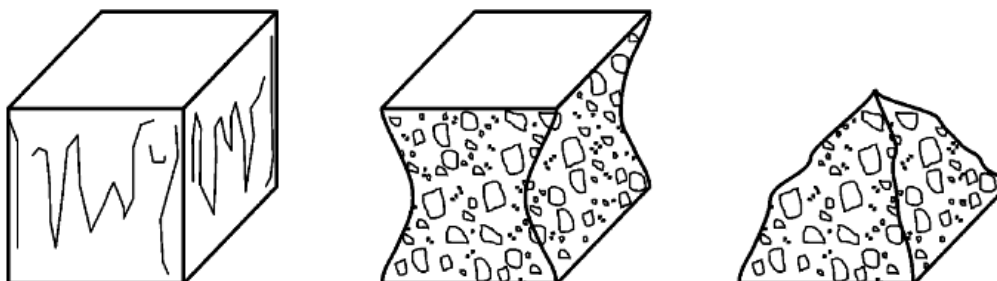


Figura V.7.5 – Roturas satisfactorias en probeta cúbicas según la norma UNE-EN 12390-3.

7.3 Elaboración de bloques autónomos

En base a la reología, a la trabajabilidad durante el proceso de amasado y a los resultados de resistencia a compresión obtenidos a partir de las probetas cúbicas ensayadas, se han seleccionado las series A4 y A3-F75 para la elaboración de los bloques, que serán denominadas B4 y B3-F75, respectivamente. Debido a la adición de agua durante el amasado de la serie A4, se ha detectado que no presenta la consistencia adecuada para la elaboración de bloques, ya que se necesita una consistencia más seca para tal fin.

Por ello, se han realizado una serie de pruebas: sin agua añadida (B4-H0), con un 25% del agua añadida (B4-H25) y con un 50% del agua añadida (B4-H50) y se ha valorado la resistencia a compresión media de los bloques obtenidos, junto con su trabajabilidad y adherencia, estas últimas propiedades analizadas de forma visual. En la tabla V.7.4, se muestran las dosificaciones correspondientes (por metro cúbico de hormigón) de las cuatro series mencionadas. El agua añadida es la única variación de la serie B4 respecto a la dosificación de la serie A4:

Serie	Árido/ congl.	H ₂ O/ congl.	Arena	Grava	FCC	Filler	H ₂ O	NaOH	CCA	H ₂ O
B4-H0	6,66	0,6	772,5	1158,75	289,97	-	173,99	52,2	50,75	-
B4-H25	6,66	0,615	772,5	1158,75	289,97	-	173,99	52,2	50,75	4,36
B4-H50	6,66	0,63	772,5	1158,75	289,97	-	173,99	52,2	50,75	8,71
B3-F75	5,55	0,6	730,16	1095,24	82,22	246,67	197,34	59,2	57,55	-

Tabla V.7.4 – Dosificaciones para las series B4 y B3-F75 (cantidades en kg/m³)

En la Tabla V.7.5, se muestran los resultados obtenidos de resistencia a compresión de los bloques de prueba a 3 días en ambiente de laboratorio.

Serie	Nº de bloques ensayados	Rcm (MPa)	H ₂ O/FCC
B4-H0	1	15,1	0,6
B4-H25	3	10,5	0,62
B4-H50	3	9,5	0,63
B3-F75	1	2,6	0,6

Tabla V.7.5 – Valores de resistencia a compresión medios (MPa) y de la relación H₂O/FCC de las pruebas realizadas en bloques geopoliméricos

Se observa que las resistencias a compresión están dentro del rango previsto [3]. Se observó que la inclusión de filler en la dosificación causó una modificación en la reología del hormigón que se tradujo en una alta trabajabilidad no apta para la fabricación de bloques con el sistema de bloquera autónoma propuesto.

La serie B4-H0 ha presentado una gran adherencia al molde y por consiguiente, una gran dificultad a la hora de extraer el bloque del molde. En cuanto a las series en las que sí se adicionó agua, esto no ocurría en gran medida, sin embargo, para la serie B4-H50 el agua era excesiva ya que aportaba al hormigón una mayor trabajabilidad que provocaba una deformación del bloque al ser desmoldado. La serie que se desmoldó con menores problemas ha sido la B4-H25.

Cabe destacar, que la compleja reología de este tipo de hormigones geopoliméricos hace dificultoso el proceso de desmoldado, resultando laboriosa la extracción del bloque, a diferencia de los bloques de hormigón convencional, que resulta mucho más fácil. Este hecho nos hace plantearnos para investigaciones futuras el desarrollo de tecnologías diferentes para el diseño de bloqueras, que faciliten la extracción de los bloques, incrementando así la producción de los mismos.

Se ha valorado la aptitud de dicho hormigón para la fabricación de un elemento prefabricado como pueden ser bloques de construcción, mediante una bloquera autónoma. Es necesario tener en cuenta que este tipo de bloqueras, se utiliza normalmente con hormigones a base de cemento Portland [4] o bien con mezclas cal-puzolana [1]. No se dispone de datos en los que hasta la fecha se hayan utilizado con hormigones geopoliméricos, que presentan propiedades diferentes a los hormigones

convencionales, entre las que se destaca una mayor adherencia al molde metálico y una mayor viscosidad de la mezcla.

No se ha seleccionado ninguna serie que contiene filler calizo, debido al aumento de trabajabilidad que presentan dichos hormigones, lo que no los hace aptos para la fabricación de bloques con el sistema de bloquera autónoma propuesto.

El proceso seguido en la fabricación de los bloques se detalla en el Capítulo IV_Metodología experimental.

7.3.1 Resistencia a compresión de los bloques

De acuerdo a lo comentado anteriormente, para la elaboración de bloques definitivos se ha seleccionado la serie B4-H25. Además de esto, se ha decidido elaborar una serie de probetas cúbicas de $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ con la misma dosificación (denominada A4-H25) para estudiar sus propiedades mecánicas respecto a las de los bloques.

El proceso de preparación de los bloques para el ensayo de resistencia mecánica y el ensayo propiamente dicho se detallan en el Capítulo IV_Metodología experimental.

Las probetas cúbicas se han curado en cámara húmeda y se han realizado ensayos de resistencia los días 1, 3, 7, 14, 28, 90, 180 y 360 de curado y los bloques se han mantenido en ambiente de laboratorio ensayándose los días 1, 3, 7, 14 y 28. Al igual que ocurre en el caso de las probetas cúbicas, el resultado de la resistencia mecánica es la media de 4 datos, es decir, se dispone de 4 bloques por edad de rotura.

Los resultados de resistencias mecánicas obtenidos tanto de las probetas cúbicas como de los bloques curados a temperatura ambiente hasta 28 días, se presentan en la Figura V.7.6.

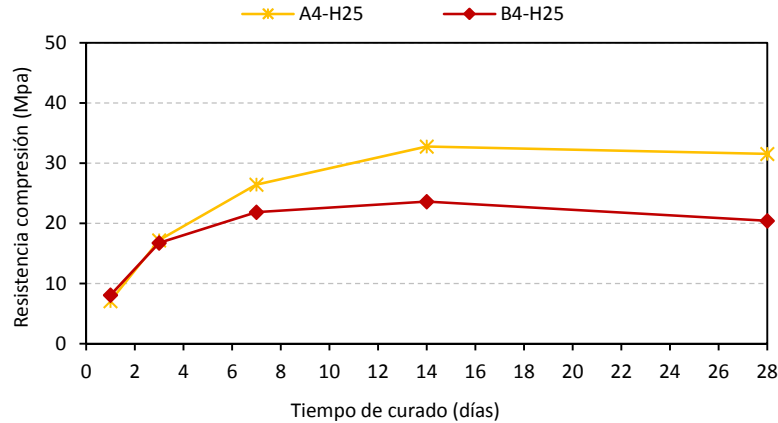


Figura V.7.6 – Variación de la resistencia a compresión (MPa) de los bloques y las probetas cúbicas con el tiempo de curado. El curado de las probetas se realizó en cámara húmeda (20°C y HR 95%) y el de los bloques se realizó al aire en ambiente de laboratorio simulando condiciones reales.

Se puede observar que en ambos casos, la resistencia a compresión aumenta con el tiempo de curado, al igual que ocurre en los bloques fabricados con cemento y ceniza de cáscara de arroz, según la investigación llevada a cabo por E. B. Oyetola et al [5].

Se puede observar que los resultados de resistencia mecánica son superiores en el caso de las probetas cúbicas respecto de los bloques, excepto a edades muy cortas de curado (1 y 3 días), en los que los valores de resistencia mecánica son muy similares.

Esta diferencia de resistencia podría ser debida al proceso de compactado seguido en cada caso. Así, las probetas cúbicas fueron sometidas a un proceso de compactación severo mediante el uso de una mesa de vibración, mientras que los bloques se obtuvieron, como se explicó anteriormente, con una bloquera autónoma que incorpora un sistema de vibración lateral que aporta una baja energía de vibración, sobre todo teniendo en cuenta la compleja reología de este tipo de hormigones. Por otra parte, las condiciones de curado también podrían haber influido en la diferencia de resistencias mecánicas. Las probetas cúbicas han sido curadas en cámara húmeda (95% de HR y 20°C) y cubiertas con film plástico hasta el momento del ensayo, mientras que los bloques han sido curados al aire, en ambiente de laboratorio, para simular en mayor medida unas condiciones reales.

Si bien la influencia de estos dos factores podría ser determinante en el desarrollo de resistencias, en el caso de los bloques, que sería el más desfavorable, se excederían las resistencias requeridas para su uso como elemento estructural en contextos de subdesarrollo [5], [6], y por consiguiente serían muy superiores a las requeridas para usos no estructurales. En futuras investigaciones sería interesante estudiar nuevas dosificaciones, que permitiesen obtener menores resistencias, a la vez que un menor coste económico y medioambiental, para acercarnos más a las necesidades de los países en vías de desarrollo.

En cuanto a la dispersión, tal como observamos en la Figura V.7.7, al comparar las desviaciones estándar de los valores de resistencia a compresión obtenidos en los bloques (B4-H25) frente a los relativos a las probetas cúbicas de 10x10x10 cm³ con la misma dosificación (A4-H25), se constata una notable diferencia, siendo en todos los casos los valores relativos a bloques mayores. Esto puede deberse a los factores mencionados anteriormente, esto es, el diferente sistema de compactación y desmoldado y las diferentes condiciones de curado.

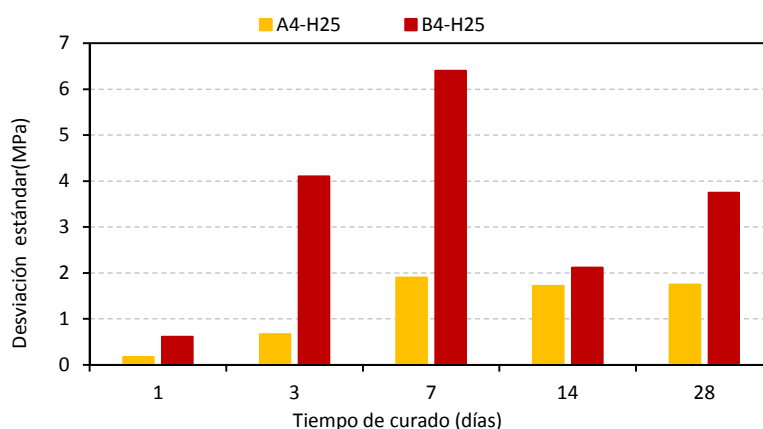


Figura V.7.7 – Desviación estándar de las series A4-H25 (probetas cúbicas) y B4-H25 (bloques)

7.4 Coste económico

En la tabla V.7.4 se puede observar la dosificación del hormigón de la serie B4-H25. A partir de esos valores, calcularemos el coste económico por metro cúbico de dicho hormigón, particularizando posteriormente dicho coste para el caso de un bloque. Para

calcular el coste de fabricación de dicho hormigón, debemos tener en cuenta varios aspectos:

Los costes asociados al transporte de materiales se omiten, ya que dependerá de la distancia entre su lugar de origen y la zona de fabricación de los bloques, la cual no podemos concretar en un acercamiento teórico, ya que puede ser muy diferente dependiendo de la zona de producción.

Se considera nulo el coste del FCC, ya que no tiene actualmente valor comercial. Considerando que la fabricación de bloques se realiza en contextos de subdesarrollo que sean, además, zonas arroceras, el coste de la CCA puede considerarse nulo, ya que podrían ser los propios habitantes de zonas agrícolas quienes realizaran la labor de autoconstrucción, obteniendo por tanto ellos mismos la CCA a partir de la cascara de arroz. La combustión podría realizarse de forma aislada o integrada en otros procesos en los que se aprovechase la cáscara de arroz como combustible (cocina, calefacción, etc).

Debemos tener en cuenta el coste energético que conlleva el uso del baño termostático para mantener la solución a 65°C durante 24 horas. Teniendo en cuenta los valores aproximados de potencia (2 kW) y de coste por kWh (0,14 €), podemos calcular el coste correspondiente al funcionamiento del baño durante 24 horas: 6,72 €.

Como la capacidad máxima del baño es de 15 recipientes, con una capacidad de 5 litros cada uno, y teniendo en cuenta que, tal como se explicó en el apartado 7.1.3: preparación del activador alcalino, la solución no debe superar un tercio de la capacidad del recipiente, el volumen máximo de solución que podemos mantener en el baño es de 25 litros. Por lo tanto, el coste energético por litro de solución durante 24 horas será de 0,27 €/l.

El volumen de la solución necesaria para fabricar 1m³ de hormigón será el correspondiente a la suma de los volúmenes del agua, de la CCA y del NaOH, calculados a partir de sus cantidades (en kg/m³), que aparecían en la Tabla V.7.4. Teniendo en cuenta las densidades aproximadas de la CCA (2,16 g/cm³) y del NaOH (2,1 g/cm³), sumaríamos 173,99 l de H₂O; 23,5 l de CCA y 24,86 l de NaOH, resultando un volumen total de 222,35 l.

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

En la siguiente tabla se muestran los costes unitarios aproximados y el coste total de los materiales empleados en la fabricación de 1m³ de hormigón geopolimérico para bloques B4-H25:

Material o proceso	Cantidad	Coste/ud	Coste parcial (€)
Arena	772,5 kg	10 €/t	7,73
Grava	1158,75 kg	12 €/t	13,91
H ₂ O	173,99 l	0,8 €/m ³	0,14
FCC	289,97 kg	0 €/kg	0
CCA	50,75 kg	0 €/kg	0
NaOH	52,20 kg	310,48 €/t	16,21
Solución a 65°C	222,35 l	0,27 €/l	60,03
			Total: 98,02

Tabla V.7.6 – Costes materiales de la fabricación del metro cúbico de hormigón B4-H25

Teniendo en cuenta las dimensiones de fabricación del bloque, de 10 × 38,5 × 19 cm (anchura × longitud × altura), obtenemos un volumen bruto de 7315 cm³. El volumen de los alveolos, según el manual de la bloquera [4] alcanza el 21% del volumen bruto del bloque, es decir, 1536,15 cm³, resultando un volumen neto del bloque de 5778,85 cm³. Dado que el coste por m³ de hormigón es de 98,02 €, el coste de un bloque de hormigón geopolimérico será de 0,57 €.

En la estimación de costes no consideramos la mano de obra, al tratarse de proyectos de cooperación al desarrollo basados en la premisa de autoconstrucción de las viviendas por los propios beneficiarios. En este tipo de proyectos, los beneficiarios aportan de forma desinteresada la mano de obra, y el gobierno local o la organización no gubernamental correspondiente el coste de los materiales y la parcela sobre la que se construirá la vivienda.

Del análisis de la Tabla V.7.6 observamos que el coste más elevado corresponde al uso del baño termostático. Con el fin de abaratar los costes energéticos que suponen el mantenimiento de la mezcla NaOH-CCA a 65°C durante 24 horas, se podría pensar en utilizar un recipiente aislado térmicamente para aprovechar el calor liberado en la disolución del NaOH (en capítulos previos, se ha puesto de manifiesto el buen funcionamiento de sistemas termostáticos a escala de laboratorio, para la elaboración

de activadores alcalinos), a la vez que pensar en pequeñas cocinas u hornos solares para el calentamiento de la mezcla NaOH-CCA, que ahorrarían costes a la vez que facilitarían la realización de los bloques junto al lugar dónde van a utilizarse, eliminando los costes de transporte de los mismos, que en contextos de subdesarrollo supone una partida significativa teniendo en cuenta las escasas infraestructuras existentes.

Así mismo, para reducir el coste asociado al hidróxido sódico, que también es significativo, se propone en futuras investigaciones, por una parte, la optimización del contenido de este reactivo, tratando de ver la influencia que tendría la reducción del contenido en NaOH sobre la resistencia mecánica, hasta obtener bloques de menor resistencia para uso no estructural. Debemos tener en cuenta que para usos no estructurales de los bloques en contextos de subdesarrollo sería suficiente con resistencias a compresión de 3 ó 4 MPa a 28 días, según el informe de R.L. Day [7], mientras en nuestro caso hemos obtenido resistencias de 20,4 MPa.

Además, también el CTE-DB-SE en su apartado 4.1.4 señala que pueden aceptarse piezas con una resistencia normalizada a compresión inferior, hasta 4 N/mm² en fábricas sustentantes y hasta 3 N/mm² en fábricas sustentadas, siempre que, o se limite la tensión de trabajo a compresión en estado límite último al 75% de la resistencia de cálculo de la fábrica (f_d) o bien se realicen estudios específicos sobre la resistencia a compresión de la misma [8].

Otra vía interesante en la que orientar nuestras futuras investigaciones sería la de utilizar residuos industriales que contengan NaOH y ver la viabilidad de uso de los mismos en la elaboración de hormigones geopoliméricos. Esta vía permitiría conseguir que todos los materiales que forman el conglomerante fuesen materiales residuales, abaratando más el coste económico y medioambiental.

Si bien entre los objetivos de la tesis no estaba la realización de bloques convencionales con cemento Portland para comparar las propiedades de ambos, a la vista de los datos de la Tabla V.7.6 podemos suponer que el coste económico de los bloques elaborados con el hormigón geopolimérico sería superior al de los bloques elaborados con hormigón convencional con cemento Portland, debido fundamentalmente al coste energético necesario para favorecer la reacción química entre la CCA y el hidróxido sódico, y

también al coste del hidróxido sódico. Por este motivo, como indicábamos anteriormente, las futuras investigaciones deberían centrarse en otros métodos como el aprovechamiento de la propia energía liberada o el uso de cocinas u hornos solares. Deberíamos tener en cuenta que, si bien el coste económico sería más elevado, el coste medioambiental del hormigón geopolimérico sería menor. No obstante, siendo realistas, en contextos de subdesarrollo obviamente prima la componente económica sobre la componente medioambiental.

A continuación, basándonos en datos de Naciones Unidas elaborados por UNHABITAT, vamos a estimar el número de bloques necesario para la construcción de una vivienda en contextos de subdesarrollo y así estimar el coste de la misma, en lo que al uso de bloques de hormigón geopolimérico se refiere. Para tener un orden de magnitud, vamos a señalar el número aproximado de bloques que serían necesarios en la construcción de una vivienda unifamiliar de 40 m², ya que una de las características de las viviendas de bajo coste es su superficie, comprendida entre 30 m² y 50 m² [9].

Además, nos centraremos en las paredes y muros, reportados por el Dr. Minke como el capítulo que más repercusión tiene en el volumen total de materiales utilizados en las construcciones de bajo coste, alrededor del 56,9% [10].

El número aproximado de bloques, teniendo en cuenta sus dimensiones de 38,5 cm de largo y 19 cm de alto, para la construcción de muros y paredes podría alcanzar los 1000 bloques, lo que supondría un coste en este capítulo de unos 570 €.

7.5 Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir:

En cuanto a la resistencia a compresión de probetas cúbicas, no se observaron diferencias significativas para diferentes relaciones árido/conglomerante (3,33; 4,44; 5,55) durante los 360 días de curado. Sin embargo, en las probetas con mayor relación árido/conglomerante (6,66) y relación agua/conglomerante 0,66, se detecta que las resistencias a compresión son significativamente inferiores.

Este hecho es probablemente debido tanto a la mayor relación agua/conglomerante (0,66 frente a 0,6) como a la diferente forma de preparación de los hormigones.

Destacar que aunque esta resistencia a compresión es menor, los valores obtenidos fueron suficientemente elevados (próximos a los 30 MPa a los 28 días de curado) para usos estructurales en países en vías de desarrollo.

La sustitución parcial del precursor de la reacción de geopolimerización (FCC) por un inerte (filler calizo) en la elaboración de probetas, tuvo un doble efecto. Por un lado, la disminución de la resistencia a compresión, así como un aumento de la trabajabilidad. La desviación estándar de los resultados de resistencia a compresión fue significativamente menor en las probetas en las que se utilizó filler calizo.

Los bloques obtenidos utilizando un hormigón geopolimérico, en el que se había sustituido parcialmente el precursor de la reacción geopolimérica (FCC) por un inerte (filler calizo), sufrieron deformaciones significativas tras la expulsión del molde, debido a la compleja reología de este tipo de hormigones y a su elevada trabajabilidad. Este hecho nos hizo abandonar las dosificaciones que presentaban filler calizo.

Se realizaron probetas cúbicas y bloques con una dosificación óptima obtenida tras la realización de pruebas preliminares, para estudiar la influencia del sistema de compactación: mesa de vibración en el caso de las probetas y sistema de vibración lateral en la bloquera autónoma. Los resultados pusieron de manifiesto, en general, mayores resistencias a compresión para las probetas que para los bloques. Este hecho podría explicarse por un lado teniendo en cuenta la compleja reología de los hormigones geopoliméricos, que dificultaría una buena compactación en los bloques, con tan sólo la vibración lateral de las bloqueras autónomas, y por otro, por las distintas condiciones de curado de probetas y bloques. Las resistencias a compresión de los bloques, aun siendo inferiores a las de las probetas, serían superiores a las requeridas para el uso estructural de los bloques en países en vías de desarrollo.

Aunque entre los objetivos del presente trabajo no estaba la elaboración de bloques convencionales de cemento Portland, estimamos que el coste económico de los bloques de hormigón geopolimérico sería superior al de los bloques convencionales, debido al coste energético necesario para favorecer la reacción química entre la CCA y el hidróxido

sódico, y también por el propio coste del hidróxido sódico. Sin embargo, el coste medioambiental de los bloques convencionales sería superior al de los bloques de hormigón geopolimérico.

En el caso de proyectos de cooperación al desarrollo (autoconstrucción), se podría reducir el coste de los bloques mediante otros métodos como el aprovechamiento de la propia energía liberada o el uso de cocinas u hornos solares.

7.6 Referencias bibliográficas

- [1] R. Méndez, J. Tábor, M. V. Borrachero, J. Payá, and J. Monzó, "Optimización de mezclas cal-puzolana destinadas a la construcción de materiales prefabricados no convencionales." III Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción, Nov-2010.
- [2] "UNE-EN 12390-3, Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas." AENOR, 2009.
- [3] A. Guettala, A. Abibsi, and H. Houari, "Durability study of stabilized earth concrete under both laboratory and climatic conditions exposure," *Construction and Building Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 119–127, Abril 2006.
- [4] J. P. M. Parry and Associates Ltd, *JPA - ITW CONCRETE BLOCK TECHNOLOGY*, User's manual. 1992.
- [5] E. B. Oyetola and M. Abdullahi, "The use of rice husk ash in low - cost sandcrete block production," *Journal of Practices and Technologies*, vol. 8, pp. 58–70, 2006.
- [6] C. Jayasinghe and N. Kamaladasa, "Compressive strength characteristics of cement stabilized rammed earth walls," *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 1971–1976, Nov. 2007.
- [7] Robert L. Day, *Pozzolans for use in low-cost housing a state of the art report*. Ottawa, Canada: International Development Research Centre, 1992.
- [8] "Documento Básico SE-F, Seguridad estructural: Fábrica." 2009.
- [9] "UN HABITAT, www.unhabitat.org."
- [10] *Sistema de vivienda de bajo costo para Guatemala*. Laboratorio de construcciones experimentales. Universidad de Kacsél, 1980.

1_CONCLUSIONES FINALES

Al final de cada uno de los capítulos pertenecientes al apartado de resultados y discusión se ha incluido un apartado de conclusiones, y en este capítulo final se recogen las conclusiones generales más relevantes, que son las siguientes:

- La producción de activadores alcalinos a partir de residuos como la ceniza de cáscara de arroz, se confirma como una posibilidad real, que permite en nuestro caso, mediante este estudio exhaustivo, la reutilización de un residuo con muy poco nivel de valorización como la ceniza de cascarilla de arroz. Los diferentes tratamientos térmicos utilizados han permitido la producción del activador, observándose en general un aumento de la sílice disuelta con el tiempo.
- Los datos obtenidos ponen de manifiesto de forma general, que los mejores resultados de los cuatro tratamientos térmicos estudiados para la obtención del activador alcalino, teniendo en cuenta aspectos técnicos y económicos, se consiguen realizando la reacción en un recipiente termostatzado, que supondría un menor coste económico y medioambiental, a la vez que unas buenas propiedades mecánicas. En este caso, la tendencia observada para la CCAM es similar a la CCAO, si bien el valor obtenido para los morteros con CCAM fue superior al de los morteros con CCAO. Sin embargo, la pequeña diferencia no justificaría el uso de CCAM ya que la molienda de la CCA supondría un incremento del coste económico.

- Los distintos tratamientos a los que se somete la ceniza de cáscara de arroz para la formación del activador alcalino y la posterior elaboración de los conglomerantes influyen en la microestructura de éstos.
- La utilización de soluciones de potasio en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en FCC, tanto si se utiliza el silicato potásico comercial como si se utiliza la CCA como fuente de sílice, es efectiva. Se observa una mejora de la trabajabilidad respecto a los morteros fabricados a partir de soluciones de sodio. En cuanto a la microestructura, se puede afirmar que los conglomerantes activados con soluciones de potasio presentan estructuras amorfas (geles del tipo K-A-S-H) con presencia de fases cristalinas (tipo zeolitas).
- El uso de activadores alcalinos obtenidos a partir de mezclas de CCAO y NaOH, en las condiciones estudiadas, se manifiesta como una opción viable para obtención de cementos activados alcalinamente a partir de los precursores estudiados, si bien la resistencia mecánica de los morteros depende en gran medida del precursor utilizado. De los precursores estudiados, la mayor resistencia mecánica correspondió a la escoria, seguida del FCC, ladrillo molido y cemento hidratado carbonatado.
- Los resultados preliminares obtenidos en la elaboración de bloques de hormigón, utilizando un conglomerante obtenido por activación alcalina de FCC (precursor) a partir de una mezcla de CCA y NaOH (activador) ponen de manifiesto su viabilidad por ejemplo, para su uso en países en vías de desarrollo. No obstante para ello se deben reducir los costes energéticos, que son los más elevados. A la vista de los resultados obtenidos en apartados anteriores se propone la utilización de recipientes termostatizados de gran volumen para la elaboración del activador, lo que supondría la eliminación de los costes energéticos, haciendo viable desde el punto de vista económico la preparación de estos hormigones.

2_ PROPUESTAS PARA FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Como se puede constatar, el trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral abre expectativas a muchas líneas de investigación que pueden y deben ser exploradas en trabajos futuros. El interés suscitado por los resultados obtenidos en esta tesis doctoral, hace que en la actualidad se hayan iniciado trabajos en nuestro grupo de investigación en los que se utilizan residuos como precursores y/o activadores en las reacciones de geopolimerización. A continuación, se enumeran algunas de las posibles líneas de investigación que pueden ser desarrolladas para dar continuidad al trabajo:

- Utilización de otros residuos como fuentes de sílice para la elaboración del activador alcalino, como cenizas de biomasa procedente de otros residuos agrícolas.
- Profundización en estudios microestructurales como pueden ser estudios de porosidad, DRX Rietveld, RMN (resonancia magnética nuclear), etc
- Estudio de las propiedades de los hormigones geopoliméricos.
- Adaptación de la tecnología para la producción de bloques de hormigón geopolimérico en contextos de subdesarrollo.
- Utilización del activador alcalino elaborado a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la estabilización de suelos

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros

- Adición de otros residuos, como las fibras de neumáticos, para analizar las propiedades térmicas y acústicas de los conglomerantes activados alcalinamente
- Realización de estudios para minimizar la retracción de estos conglomerantes
- Estudios de durabilidad de estos conglomerantes activados alcalinamente obtenidos a partir de residuos.

ANEXO I _CAPÍTULO V-2

VALORES DE SÍLICE DISUELTA

Tabla 1 – Contenido de sílice disuelta (%) respecto al tiempo de reflujo en muestras de CCAO, CCAm y Sikron.

Tiempo de reflujo (min)	CCAO	CCAm	SIKRON
5	55,52	51,03	
10	66,21	57,58	
15	72,96	76,67	6,89
20	74,14	76,2	
30	75,61	76,55	12,76
60	78,62	80,58	21,72
90	82,42	79,3	24,48
120	81,03	77,2	26,38
180	75,17	58,96	36,89
240	82,41	35,86	45,52
480	71,72	61,38	57,24

Tabla 2 – Contenido de sílice disuelta (%) respecto al tiempo a diferentes temperaturas en muestras de CCAO y CCAm.

Tiempo (horas)	Temperatura ambiente		40°C		60°C		80°C	
	CCAO	CCAm	CCAO	CCAm	CCAO	CCAm	CCAO	CCAm
1	4,48	3,79			20,69	27,24	54,14	46,55
3	4,48	9,65	11,38	9,66	42,07	50,69	73,10	70,69
6	6,21	8,62	18,28	22,41	43,45	62,07	73,45	71,90
15	20,69	13,1			72,07	73,45		
24	20	35,52	43,79	49,31	62,41	78,96		
64	37,24	61,34						

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

Tabla 3 – Contenido de sílice disuelta (%) respecto al tiempo en estufa en muestras de CCAO y CCAm.

Tiempo (min)	CCAO	CCAm
15	32,41	31,72
30	63,45	51,03
60	77,93	68,28
90	78,21	75,17
120	77,24	60
180	76,55	51,72
240	82,07	41,03
480	75,17	67,59

Tablas 4 y 5 – Contenido de sílice disuelta (%) tras el tratamiento en baño a 65°C. 4) Variación del porcentaje de sílice disuelta durante las primeras 24 horas de ensayo. 5) Variación del porcentaje de sílice disuelta en los primeros 28 días.

4)

Tiempo (horas)	CCAO	CCAm
1	5,86	2,41
3	19,66	20,69
6	21,38	23,45
12	62,41	38,62
24	72,76	76,9

5)

Tiempo (días)	CCAO	CCAm
1	72,76	76,9
2,5	75,17	58,62
7	76,21	67,24
14	66,9	78,28
21	75,52	54,83
28	83,1	76,55



Tabla 6 – Contenido de sílice disuelta (%) frente al tiempo de reacción a temperatura ambiente.

Tiempo (dias)	CCAO	CCAm
1	11,34	23,1
2,5	28,28	45,52
7	47,59	63,1
10	55,17	67,59
14	59,31	73,79
21	66,21	
28	66,65	61,72
35	67,59	68,44
42	62,07	67,59
56	70,69	76,9
63	66,55	68,28
98	60,69	78,62
112	73,45	75,86
140	66,21	76,2
224	80,35	61,72

Tabla 7 – Contenido de sílice disuelta (%) frente al tiempo en microondas.

Tiempo (min)	CCAO
1	25,52
2	77,24
3	74,48
4	53,79
6	55,86
9	31,72

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

Tabla 8- Porcentaje de sílice disuelta frente al porcentaje de variación de la CCA, cuando se aplica un tratamiento de reflujo durante 60 minutos.

Variación % CCA	Reflujo 60 minutos	
	CCAO	CCAm
-50	93,103	84,138
-20	81,466	76,293
0	78,62	80,58
20	81,897	56,609
50	75,172	58,621

Tabla 9 – Porcentaje de sílice disuelta frente al porcentaje de disminución de la molalidad de la disolución de NaOH, cuando se aplica un tratamiento de reflujo durante 60 minutos.

Disminución % NaOH	Reflujo 60 minutos	
	CCAO	CCAm
-50	74,83	70
-20	81,03	81,03
-10	80,35	73,45
0	78,62	80,58

ANEXO II_CAPÍTULO V-3

RESISTENCIAS A COMPRESIÓN DE MORTEROS ELABORADOS CON FCC

Tabla 1 – Resistencias a flexión y compresión de los morteros respecto al tiempo de reflujo

Tiempo de reflujo (min)	Resistencia a flexión (MPa)			Resistencia a compresión (MPa)		
	CCAO	CCAm	SIKRON	CCAO	CCAm	SIKRON
15	8,493±0,51	7,84±0,00	0,43±0,16	31,44±1,25	32,87±0,84	5,36±0,28
30	8,453±0,17	8,74±0,28	0,54±0,00	39,58±1,78	38,66±1,85	5,36±0,22
60	8,003±0,51	9,31±0,49	0,56±0,00	35,86±2,21	34,81±1,00	6,94±0,21
90	8,003±0,37	8,49±0,14		37,03±1,11	39,89±2,07	
120	8,493±0,75	7,6±0,42		41,78±2,00	38,00±2,05	
180	8,5±0,00	6,44±0,42	0,56±0,04	38,96±1,16	35,74±2,53	4,87±0,17
240	9,147±0,62	8,74±0,37		35,68±1,47	42,95±0,82	
480	8,575±0,35	8,9±0,71		37,64±1,51	37,49±0,54	

El mortero control tiene una resistencia a flexión de 8,45±0,29 MPa y una resistencia a compresión de 40,90±1,12 MPa.

Tabla 2 – Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros en función del tiempo en estufa

Tiempo en estufa (min)	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	CCAO	CCAm	CCAO	CCAm
15	2,45±0,00	2,91±0,22	10,78±0,62	20,11±0,49
30	6,78±0,62	4,38±0,16	29,25±1,39	28,71±1,53
60	7,76±0,62	3,68±0,21	34,73±1,82	24,09±0,79
90	6,98±0,52	6,09±0,37	35,59±2,88	38,87±1,97
120	8,25±0,14	6,21±0,50	35,86±1,89	38,92±1,28
180	9,39±0,50	5,75±0,33	33,2±1,86	38,82±0,76
240	8,09±0,25	6,27±0,21	32,77±1,95	37,54±1,09
480	6,99±0,41	6,11±0,08	44,02±1,33	40,32±1,99

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

Tabla 3 – Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros en función del tiempo en baño térmico a 65°C.

Tiempo en baño a 65°C	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	CCAO	CCAm	CCAO	CCAm
1 hora	1,23±0,00	1,23±0,00	4,44±0,56	4,42±0,25
3 horas	2,37±0,14	3,68±0,00	12,15±0,67	14,8±1,37
6 horas	6,29±0,28	6,37±0,35	25,27±1,44	28,43±0,96
12 horas	8,9±0,51	8,33±0,69	38,68±1,78	33,64±0,98
24 horas	9,39±0,14	8,94±0,17	43,28±1,26	39,51±0,88
64 horas	10,45±0,62	9,64±0,51	43,85±1,84	39,81±1,25
7 días	9,56±0,25	8,7±0,52	50,12±2,85	38,84±1,35
14 días	10,54±0,00	10,05±0,88	51,3±1,96	42,39±2,35
21 días	8,13±0,38	6,13±0,20	52,98±1,63	40,85±1,49
28 días	8,16±0,80	7,12±0,25	55,58±1,78	46,65±1,94

Tabla 4 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros en función del tiempo a temperatura ambiente.

Tiempo a temperatura ambiente (días)	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	CCAO	CCAm	CCAO	CCAm
1	0,98±0,00	0,74±0,00	3,31±0,18	2,81±0,19
2,5	0,98±0,00	0,98±0,00	4,8±0,23	5,41±0,19
7	2,70±0,25	4,98±0,14	9,8±0,25	20,39±1,49
14	5,31±0,14	6,86±0,42	20,16±1,01	29,07±0,74
21	6,70±0,37		26,52±0,73	
28	4,67±0,33	5,83±0,26	25,55±1,17	31,06±1,33
35		6,19±0,44		33,18±0,89
42	5,50±0,41		32,11±0,98	
63	6,53±0,51	8,70±0,17	36,21±0,77	38,66±1,81
98	8,45±0,17	8,33±0,00	38,33±1,44	34,7±0,88
112	8,49±0,14	8,58±0,49	39,43±1,42	40,6±0,66
140	5,29±0,30	4,21±0,09	35,17±1,2	30,47±1,43
224	6,47±0,10	5,88±0,18	37,85±0,85	37,72±0,62
365	6,04±0,14		36,19±0,44	



Tabla 5 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros en función del tiempo en reactor termostatzado.

Tiempo en termo (horas)	Resistencia a flexión (MPa)	Resistencia a compresión (MPa)
	CCAO	CCAO
6	5,68±0,60	29,20±0,63
12	8,82±0,65	36,23±1,91
24	8,25±0,14	35,30±1,65
64	7,84±0,49	35,68±1,34

Tabla 6 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros en función del contenido de CCA, con un tratamiento de reflujo durante 60 minutos en todos los casos

% variación CCA	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	CCAO	CCAm	CCAO	CCAm
-50	0,44±0,05	1,09±0,06	5,31±0,27	8,50±0,13
-20	2,74±0,07	4,61±0,47	13,46±0,50	25,24±1,60
20	6,34±0,30	8,58±0,00	41,98±2,35	36,90±0,61
50	3,87±1,78	7,60±0,35	19,04±0,76	36,11±1,67

Tabla 7 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros en función de la concentración de NaOH, con un tratamiento de reflujo durante 60 minutos en todos los casos

% variación NaOH	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	CCAO	CCAm	CCAO	CCAm
-50	0,49±0,25	1,06±0,14	1,26±0,06	1,29±0,06
-20	3,50±0,25	5,00±0,42	16,87±0,61	21,94±0,71
-10	5,07±0,10	4,88±0,04	24,3±0,87	27,69±0,94
10	6,35±0,24	6,81±0,23	36,8±2,02	42,67±2,02
20	6,89±0,20	7,19±0,35	41,75±2,26	43,21±1,92

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

Tabla 8 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros elaborados a partir de CCAO/CCAm en función del tiempo de permanencia de la mezcla CCAO/CCAm-NaOH a temperatura ambiente y del contenido de CCAO/CCAm

Tiempo a temperatura ambiente	% variación de CCA	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
		CCAO	CCAm	CCAO	CCAm
1 semana	10%	0,69±0,20	1,94±0,10	6,41±0,30	11,99±0,49
	20%	1,18±0,07	2,19±0,08	8,35±0,29	15,01±0,45
	30%	1,70±0,06	3,09±0,09	9,93±0,56	19,32±0,85
2 semanas	10%	3,05±0,15	1,74±0,04	17,61±0,88	12,45±0,53
	20%	4,07±0,31	2,74±0,21	21,71±0,13	13,91±0,51
	30%	4,97±0,10	2,96±0,24	24,93±1,21	17,35±0,68
	50%	6,55±0,27	3,74±0,27	38,03±0,59	18,86±0,65
4 semanas	10%	6,70±0,14	6,44±0,31	35,40±2,22	32,95±0,97
	20%	7,23±0,17	9,56±0,25	45,02±1,64	45,53±2,37
	30%	7,43±0,17	6,76±0,21	40,94±0,83	39,12±2,13
	50%	8,00±0,62	8,09±0,42	41,17±1,65	40,67±0,88

Tabla 9 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros elaborados a partir de CCAO, CCAm (R60) y morteros control, en función del tiempo de curado en cámara húmeda a 20°C y HR 100%.

Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)			Resistencia a compresión (MPa)		
	CONTROL	CCAO	CCAm	CONTROL	CCAO	CCAm
1	1,39±0,13	2,58±0,30	1,88±0,10	7,68±0,25	14,16±0,64	11,83±0,51
3	3,9±0,24	2,99±0,09	2,47±0,17	28,65±0,84	21,32±1,38	22,51±1,08
7	6,65±0,27	5,86±0,31	5,8±0,17	38,43±1,16	41,53±0,85	34,25±0,75
14	6,84±0,37	6,39±0,24	5,99±0,32	47,43±1,14	38,31±1,94	34,96±2,29
28	7,35±0,18	6,27±0,15	5,49±0,17	54,59±1,45	44,33±1,36	33,29±1,51
90	7,65±0,28	7,2±0,28	5,68±0,54	57,87±1,89	45,27±2,04	30,72±1,91
180	7,07±0,39	7,78±0,12	8,18±0,09	58,85±2,05	50,63±1,46	48,01±2,19

Tabla 10 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros elaborados a partir de CCAO, CCAm (R60) y morteros control, en función del tiempo de curado en baño térmico a 65°C

Tiempo de curado	Resistencia a flexión (MPa)			Resistencia a compresión (MPa)		
	CONTROL	CCAO	CCAm	CONTROL	CCAO	CCAm
4 horas	2,57±0,19	3,71±0,32	2,84±0,00	15,97±0,47	16,84±0,46	13,88±0,29
8 horas	5,01±0,18	5,50±0,54	4,92±0,76	27,29±0,87	25,34±1,12	25,19±0,44
12 horas	5,90±0,35	5,65±0,66	5,85±0,41	34,62±1,45	30,22±0,89	29,63±0,91
1 día	5,58±0,46	6,27±0,47	6,45±0,69	40,90±1,12	33,13±0,99	34,17±1,04
3 días	5,96±0,48	6,55±0,12	6,66±0,26	44,92±1,78	35,98±0,89	33,79±1,06
7 días	6,06±0,38	7,50±0,14	5,99±0,30	48,08±1,64	36,88±1,44	36,08±1,13

Tabla 11 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros elaborados a partir de CCAO, CCAm (T24h) y morteros control, en función del tiempo de curado en cámara húmeda a 20°C y HR 100%.

Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)			Resistencia a compresión (MPa)		
	CONTROL	CCAO	CCAm	CONTROL	CCAO	CCAm
1	1,39±0,13	0,31±0,08	0,33±0,08	7,68±0,25	2,12±0,06	2,37±0,08
3	3,90±0,24	1,89±0,10	1,76±0,07	28,65±0,84	18,43±0,45	16,87±0,33
7	6,65±0,27	5,05±0,32	5,44±0,28	38,43±1,16	35,07±0,90	41,83±0,83
14	6,84±0,37	6,45±0,57	5,98±0,37	47,43±1,14	51,73±2,14	56,78±1,03
28	7,35±0,18	5,95±0,28	6,39±0,33	54,59±1,45	51,88±2,31	57,70±1,92
90	7,65±0,28	8,38±0,31	7,95±0,40	57,87±1,89	55,92±2,53	63,01±2,82
180	7,07±0,39	7,03±0,17	7,46±0,37	58,85±2,05	53,98±1,04	61,53±1,07
360	7,37±0,49	7,38±0,74	8,13±0,98	61,05±2,21	57,27±2,15	65,00±1,78

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

Tabla 12 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros elaborados a partir de CCAO, CCAm (T24h) y morteros control, en función del tiempo de curado en baño térmico a 65°C

Tiempo de curado	Resistencia a flexión (MPa)			Resistencia a compresión (MPa)		
	CONTROL	CCAO	CCAm	CONTROL	CCAO	CCAm
4 horas	2,57±0,19	2,42±0,10	2,66±0,16	15,97±0,47	15,01±0,80	16,95±0,75
8 horas	5,01±0,18	3,66±0,38	4,39±0,10	27,29±0,87	23,30±0,58	23,53±0,86
12 horas	5,90±0,35	5,24±0,32	4,25±0,28	34,62±1,45	27,10±1,34	25,21±1,05
1 día	5,58±0,46	5,73±0,41	5,03±0,17	40,90±1,12	34,94±1,29	35,96±1,47
3 días	5,96±0,48	5,84±0,36	6,17±0,07	44,92±1,78	33,45±2,11	34,89±1,33
7 días	6,06±0,38	7,04±0,11	6,71±0,39	48,08±1,64	49,43±1,77	47,37±1,73

Tabla 13 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros elaborados a partir de CCAO, CCAm (65°C-24h) y morteros control, en función del tiempo de curado en cámara húmeda.

Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)			Resistencia a compresión (MPa)		
	CONTROL	CCAO	CCAm	CONTROL	CCAO	CCAm
7	6,65±0,27	7,08±0,38	5,42±0,50	38,43±1,16	40,07±1,90	37,44±1,56
28	7,35±0,18	6,79±0,54	6,39±0,32	54,59±1,45	42,52±1,65	42,42±3,19

Tabla 14 - Resistencias mecánicas a flexión y compresión (MPa), de los morteros elaborados a partir de CCAO, CCAm (T. Amb-28d) y morteros control, en función del tiempo de curado en cámara húmeda.

Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)			Resistencia a compresión (MPa)		
	CONTROL	CCAO	CCAm	CONTROL	CCAO	CCAm
7	6,65±0,27	5,23±0,33	5,68±0,30	38,43±1,16	28,02±1,65	32,49±0,82
28	7,35±0,18	6,53±0,15	7,50±0,47	54,59±1,45	32,85±0,82	40,71±1,07



Tabla 15 - Resistencias mecánicas a compresión (MPa), de los morteros elaborados a partir de CCAO y CCAm a partir de: R60, T24h, 65C-24h y T. Amb-28d y morteros control, curados a temperatura ambiente durante 28 días.

	Tto./Días	28d
CCAO	R60	44,33±1,36
	T24h	51,88±2,31
	65C-24h	42,52±1,65
	28d-T.Amb	32,85±0,82
CCAm	R60	33,29±1,51
	T24h	57,70±1,92
	65C-24h	42,42±3,19
	28d-T.Amb	40,71±1,07

ANEXO III_CAPÍTULO V-5

RESISTENCIAS MECÁNICAS DE MORTEROS ELABORADOS CON KOH EN EL ACTIVADOR ALCALINO

Tabla 1 – Resistencias mecánicas a flexión y compresión de los morteros elaborados con potasio. Morteros CCAO (65C-24h) y morteros control, curados en cámara húmeda.

Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	CONTROL	65C-24h	CONTROL	65C-24h
7	6,88±0,79	6,08±0,00	47,46±0,97	38,05±1,87
28	7,54±0,76	5,82±0,17	51,89±0,91	44,79±1,08

Tabla 2 – Valores de resistencia mecánica de los conglomerantes activados con sodio y potasio a 7 días de curado en cámara húmeda.

Tipo de mortero	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	Na-geopolímeros	K-geopolímeros	Na-geopolímeros	K-geopolímeros
CONTROL	6,65±0,27	6,88±0,79	38,43±1,16	47,46±0,97
CCAO-65C-24h	7,08±0,38	6,08±0,00	40,07±1,90	38,05±1,87

Tabla 3 – Valores de resistencia mecánica de los conglomerantes activados con sodio y potasio a 28 días de curado en cámara húmeda.

Tipo de mortero	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	Na-geopolímeros	K-geopolímeros	Na-geopolímeros	K-geopolímeros
CONTROL	7,35±0,18	7,54±0,76	54,59±1,45	51,89±0,91
CCAO-65C-24h	6,79±0,54	5,82±0,17	42,52±1,65	44,79±1,08

Tabla 4 – Resistencias mecánicas a flexión y compresión de los morteros elaborados con potasio. Morteros CCAO (65C-24h) y morteros control, curados en baño térmico a 65°C

Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	CONTROL	65C-24h	CONTROL	65C-24h
1	4,3±0,24	3,14±0,20	48,92±1,07	36,14±1,54
3	4,2±0,13	3,2±0,12	49,7±0,78	36,57±1,87

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

Tabla 5 - Valores de resistencia mecánica de los conglomerantes activados con sodio y potasio a 1 día de curado en baño térmico a 65°C

Tipo de mortero	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	Na-geopolímeros	K-geopolímeros	Na-geopolímeros	K-geopolímeros
CONTROL	5,58±0,46	4,3±0,24	40,90±1,12	48,92±1,07

Tabla 6 - Valores de resistencia mecánica de los conglomerantes activados con sodio y potasio a 3 días de curado en baño térmico a 65°C

Tipo de mortero	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	Na-geopolímeros	K-geopolímeros	Na-geopolímeros	K-geopolímeros
CONTROL	5,96±0,48	4,2±0,13	44,92±1,78	49,7±0,78

Tabla 7 – Resistencias mecánicas a flexión y compresión de los morteros elaborados con CCAO (65C-24h) y morteros control, con distintas concentraciones de KOH, curados en cámara húmeda

	Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
		CONTROL	65C-24h	CONTROL	65C-24h
		0,5-5	7	0,26±0,03	0,33±0,03
	28	0,93±0,15	0,75±0,03	4,24±0,26	2,99±0,14
0,45-9	7	6,86±0,34	6,37±0,21	51,71±1,75	44,19±1,52
	28	7,82±0,22	7,48±0,40	52,19±2,08	48,33±3,19



Tabla 8 – Resistencias mecánicas a flexión y compresión de los morteros elaborados con CCAO (65C-24h) y morteros control, con distintas concentraciones de KOH, curados en baño térmico a 65°C

	Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
		CONTROL	65C-24h	CONTROL	65C-24h
0,5-5	1	0,57±0,10	0,74±0,43	4,1±0,18	4,29±0,32
	3	0,74±0,15	0,85±0,17	5,23±0,87	5,13±1,03
0,45-9	1	4,92±0,08	3,59±0,25	54,76±1,27	44,82±1,48
	3	5,7±0,50	3,66±0,28	55,94±2,00	43,18±1,45

Tabla 9 – Resistencias mecánicas a flexión y compresión de los morteros elaborados con CCAO a partir de R60 y T24h, curados en cámara húmeda

Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	R60	T24h	R60	T24h
7	4,74±0,14	5,47±0,10	39,23±2,13	36,015±0,97
28	5,56±0,10	5,90±0,35	40,88±2,01	42,93±1,19

Tabla 10 – Resistencias mecánicas a flexión y compresión de los morteros elaborados con CCAO a partir de R60 y T24h, curados en baño térmico a 65°C

Tiempo de curado (días)	Resistencia a flexión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)	
	R60	T24h	R60	T24h
1	3,3±0,11	3,43±0,32	34,91±1,30	35±1,46
3	3,46±0,10	3,35±0,33	24,86±1,75	32,36±1,43

ANEXO IV_CAPÍTULO V-7

RESISTENCIAS MECÁNICAS DE LOS HORMIGONES GEOPOLIMÉRICOS

Tabla 1 – Resistencias mecánicas a compresión de probetas cúbicas (series A1, A2, A3 Y A4) (MPa) tras un curado en cámara húmeda.

Tiempo de curado (días)	Resistencia a compresión (MPa)			
	A1	A2	A3	A4
1	2,8±0,07	2,21±0,07	3,68±0,09	3,03±0,10
3	12,46±0,77	9,89±0,53	11,64±0,16	8,70±0,11
7	25,41±0,41	22,18±1,37	23,72±1,44	14,36±0,27
14	31,5±0,49	37,07±1,55	34,92±1,27	22,08±1,36
28	35,91±1,66	37,19±0,96	37,17±0,65	28,96±0,87
90	42,61±2,95	37,79±4,64	39,00±1,21	32,27±1,64
180	45,67±2,54	42,91±2,35	43,80±1,87	32,75±2,71
360	47,2±1,60	48,11±1,75	45,15±2,01	36,51±3,24

Tabla 2 – Resistencias mecánicas a compresión de probetas cúbicas (series A3, A4, A3-F75 y A4-F75) (MPa) tras un curado en cámara húmeda.

Tiempo de curado (días)	Resistencia a compresión (MPa)			
	A3	A4	A3-F75	A4-F75
1	3,68±0,09	3,03±0,10	1,26±0,06	1,13±0,02
3	11,64±0,16	8,70±0,11	3,31±0,12	3,05±0,02
7	23,72±1,44	14,36±0,27	4,73±0,23	4,49±0,13
14	34,92±1,27	22,08±1,36	5,74±0,06	5,00±0,05
28	37,17±0,65	28,96±0,87	5,88±0,11	5,19±0,14
90	39,00±4,1	32,27±1,64	6,38±0,10	5,09±0,12
180	43,80±1,87	32,75±2,71	3,91±0,05	3,78±0,14
360	45,15±2,01	36,51±3,24	4,46±0,05	4,74±0,12

Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz,
para la fabricación de geopolímeros

Tabla 3 – Resistencias mecánicas a compresión de probetas cúbicas y bloques (MPa) tras un curado en cámara húmeda.

Tiempo de curado (días)	Resistencia a compresión (MPa)	
	A4-H25	B4-H25
1	7,09±0,17	8,09±0,61
3	17,19±0,67	16,78±4,10
7	26,46±1,90	21,86±6,4
14	32,76±1,72	23,63±2,12
28	31,52±1,75	20,40±3,75
90	44,48±3,03	
180	45,82±1,93	
360	40,88±1,51	



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA