

Trabajo de Investigación CST/MIH

EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LA CENIZA DE PAJA DE ARROZ

Por:

Samantha Elizabeth Hidalgo Astudillo

Junio 2018

<i>Autor / Author:</i> Samantha Elizabeth Hidalgo Astudillo		<i>Fecha / Date:</i> 17/06/2018
<i>Título / Title:</i> EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LA CENIZA DE PAJA DE ARROZ.		
<i>Directores del trabajo / Supervisors:</i> Prof. Dra. Lourdes Soriano Martínez Prof. Dr. José M ^a Monzó Balbuena	<i>Código / Code:</i> CST/MIH	<i>N.º páginas / Pages:</i> 102
<i>Departamento / Department:</i> INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN Y PROYECTOS DE INGENIERÍA CIVIL		
<i>Universidad / University:</i> UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA		
<i>Palabras clave / Keywords:</i> Ceniza de paja de arroz, Puzolana, Residuo, Resistencia mecánica, termogravimetría, Fratinni.		
<i>Código Unesco:</i> 3305.05 Tecnología del hormigón		



DEDICATORIA

A mis padres, Georgi y María Inés, por siempre apoyarme y respaldarme en todas las metas que me he propuesto a lo largo de mi vida, en especial durante el desarrollo de este máster. A pesar de que hemos tenido que separarnos por un tiempo, no dejé de pensarlos ni un solo instante, todo lo que soy se los debo a ellos.

A mis hermanas, Amanda y Madeleyne, por estar pendiente de mí a pesar de la distancia, me queda claro que estaremos juntas sin importar las circunstancias que nos ponga la vida.

A mis sueños, que se materializaron con la culminación de este trabajo, que me permitió ver que todo lo que uno se propone puede cumplirse si nos esforzamos y no desfallecemos, que mis sueños sigan creciendo, motivándome a nuevas y más grandes aventuras a lo largo de mi futuro profesional y personal.



AGRADECIMIENTO

Por sobre todo a Dios que es mi pilar y mi fuerza en todo momento, que durante los últimos dos años me ha demostrado su infinito amor cuidando de mí y de mi familia, a través de todas las circunstancias y personas que han llegado a mi vida que de una u otra manera se han ganado un espacio en mi corazón.

A mi familia por darme fortaleza en todo momento, por aceptar todas las decisiones que he tomado y por amarme tal y como soy, realmente las palabras no me alcanzan para expresar el amor que siento por ustedes.

A mis compañeras de piso, Andrea y María con quienes he vivido por dos años y que se han convertido en mi familia, gracias por aguantarme.

A mis profesores que desde el primer día no dudaron en compartir todo su conocimiento, por mostrarme que la ingeniería es una pasión que tenemos en común indistintamente de la carrera que tenemos y que sé que puedo contar con ustedes en cualquier momento.

A Carmen Castro nuestra directora del máster quién se preocupó por nosotros, quién me ayudó con cada documento solicitado para los distintos trámites y por quién el estar en otra ciudad no se sintió tan pesado.

A mis tutores Lourdes Soriano y José Monzó por tener la paciencia guiarme durante este trabajo y sobre todo en lo mucho que he tardado en escribirlo, gracias por permitirme trabajar con su equipo y un profundo agradecimiento a M^a Victoria B por su ayuda en la revisión de este trabajo y por su tiempo.

A toda la familia del ICITECH y GIQUIMA en especial a Lourdes Soriano, José Monzó, M^a Victoria Borrachero, Jordi Payá, Alba Font, José Paredes y Ana Mellado, por permitirme trabajar con ustedes, ayudarme y guiarme a lo largo de todo este tiempo, gracias por las risas, los almuerzos, la comida y sobre todo la amistad que siento hemos formado y que espero se mantenga por mucho tiempo.

Por último y no menos importante a mis compañeros del máster y amigos: Marta, Damariel, Mariana, Angelica, Carla, Emilia, Hersil, Juan Pablo, Javier N, Jeffry, David, Javier P, Joaquín, Alejandra, Grace y Camilo, con quienes pasé interminables horas de estudio, así como de diversión, viajes y salidas, y que con el tiempo se convirtieron en mi familia, estoy muy agradecida con Dios por permitirme coincidir con estas maravillosas personas de quienes me llevo los mejores recuerdos y que se ganaron todo el amor de mi corazón, debo decir que gracias a ellos nunca me sentí sola a pesar de estar en una ciudad desconocida pero que se convirtió en mi segundo hogar, Valencia.

RESUMEN

El presente trabajo tiene como finalidad caracterizar la ceniza de paja de arroz física y químicamente, determinar las propiedades puzolánicas y evaluar su posible uso como adición puzolánica en morteros de cemento Portland.

Un material se clasifica como puzolánico, cuando en presencia de agua es capaz de reaccionar con la cal o con el hidróxido de calcio producido en la hidratación del cemento Portland, para generar compuestos cementantes de naturaleza similar a los formados en la hidratación del cemento. Normalmente presentan en su composición química sílice y alúmina amorfa.

La ceniza de cáscara de arroz, ha sido muy investigada como puzolana. Sin embargo, quizás por su menor contenido en sílice, la ceniza de la paja de arroz, no ha sido tan utilizada, a pesar que, según la FAO, la producción de esta pajilla de arroz se estima alrededor de los 600 millones de toneladas/año. Suele ser quemada al aire libre, o incorporada como abono orgánico y forraje para los animales.

Para este trabajo, se realizó una quema controlada, en las instalaciones de ICITECH, de paja de arroz, obteniendo ceniza. A continuación, se realizó un acondicionamiento de la ceniza, que constaba de la retirada de la capa de arriba quemada, por contener mucho carbón; una homogeneización y molienda del resto de la muestra, para obtener una granulometría óptima para la realización de los ensayos.

Se procedió en primer lugar a la realización de ensayos químicos para su caracterización; entre otros se han realizado, composición química, determinación del contenido en cloruros solubles y determinación del residuo insoluble. También se realizó un estudio granulométrico para estimar el tamaño de partícula y la distribución granulométrica más conveniente. Además, se realizaron ensayos de microscopia electrónica de barrido de campo (FESEM), y difracción de rayos X (DRX). Para la evaluación de la reactividad puzolánica de la ceniza de paja de arroz se realizaron ensayos normalizados de Frattini, medidas de conductividad y pH en suspensión acuosa cal/ceniza y pastas de cal/CPA y cemento/CPA, para su evaluación por termogravimetría. Por último, se fabricaron probetas de mortero de cemento Portland control y cemento Portland con sustitución de cemento por CPA (15 y 30%) y se evaluó su resistencia mecánica a flexión y compresión a distintas edades de curado.

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios para porcentajes de sustitución entre el 15-30%. Dichos resultados son preliminares, pero crean un buen perfil de este material, como adición puzolánica en la posible utilización para la fabricación de morteros de cemento Portland.



ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTO	II
RESUMEN	III
I. INTRODUCCIÓN	11
1.1. ASPECTOS GENERALES.....	11
1.2. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	13
II. OBJETIVOS.....	15
2.1. OBJETIVO GENERAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
III. ESTADO DEL ARTE.....	17
3.1. LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN.....	17
3.2. RESIDUOS AGRÍCOLAS	19
3.2.1. CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ.....	19
3.2.2. CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	23
3.3. CENIZA DE PAJA DE ARROZ.....	24
3.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
4.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES.....	34
4.1.1. CEMENTO PORTLAND	34
4.1.2. ARENA	34
4.1.3. AGUA DE AMASADO.....	34
4.1.4. CENIZA DE PAJA DE ARROZ.....	35
4.1.5. HIDRÓXIDO DE CALCIO	36
4.1.6. OTROS REACTIVOS QUÍMICOS.....	36
4.2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	37
4.2.1. MOLIENDA DEL MATERIAL.....	37



4.2.1.1. USO DE MOLINO DE JARRAS	37
4.2.1.2. USO DE MOLINO DE BOLAS	38
4.2.2. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER (ADL)	38
4.2.3. DETERMINACIÓN DE CLORUROS.....	39
4.2.4. LAVADO DE CLORUROS	40
4.2.5. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)	40
4.2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	41
4.2.7. DETERMINACIÓN DEL RESIDUO INSOLUBLE (RI)	42
4.2.8. DETERMINACIÓN DE LA SILICE TOTAL.....	42
4.2.9. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN SÍLICE AMORFA O REACTIVA	43
4.2.10. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y PH	43
4.2.11. ENSAYO DE FRATTINI.....	45
4.2.12. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	46
4.2.13. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE CAMPO (FESEM)	47
4.2.14. PREPARACIÓN DE LOS MORTEROS	49
4.2.15. MEDIDAS DE RESISTENCIAS MECÁNICAS	49
4.3. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	50
4.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CENIZA DE PAJA DE ARROZ.....	53
5.1.1. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER (ADL)	53
5.1.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE CAMPO (FESEM)	55
5.1.2.1. CENIZA DE PAJA DE ARROZ (CPAJ).....	55
5.1.2.2. CENIZA DE PAJA DE ARROZ MOLIDA (CPAM)	57
5.1.3. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)	58
5.1.4. DETERMINACIÓN DE CLORUROS SOLUBLES.....	58
5.1.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	60
5.1.6. DETERMINACIÓN DEL RESIDUO INSOLUBLE (RI)	62



5.1.7. DETERMINACIÓN DE LA SILICE TOTAL.....	62
5.1.8. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN SILICE AMORFA O REACTIVA	62
5.2. REACTIVIDAD PUZOLÁNICA	64
5.2.1. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y PH	64
5.2.2. ENSAYO DE FRATTINI.....	69
5.2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	74
5.2.3.1. PASTAS DE CAL.....	74
5.2.3.2. PASTAS DE CEMENTO PORTLAND.....	81
5.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE CAMPO (FESEM)	89
5.2.4.1 PASTAS DE CAL.....	89
5.2.4.2 PASTAS DE CEMENTO PORTLAND.....	92
5.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	95
5.3.1. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN	95
5.3.2. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	96
5.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
VI. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES	100
6.1. CONCLUSIONES FINALES.....	100
6.2. PROPUESTAS PARA FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Producción, utilización y existencias de arroz FAO.	11
Figura 3. 1. Resistencia a la compresión de muestras con reemplazo de CPA por cemento Portland Munshi et al (2016)	26
Figura 4. 1. Balas de Paja de arroz acopiadas en las instalaciones de la UPV	35
Figura 4. 2 Quemador para la obtención de ceniza en las instalaciones de la UPV.....	35
Figura 4. 3. Molino de Jarras	37
Figura 4. 4. Molino de bolas utilizado para realizar la segunda molienda de CPA.	38
Figura 4. 5. El equipo para realizar el análisis de Partículas por Difracción de Rayos Láser.	39
Figura 4. 6. Lavado de muestras de CPA.	40
Figura 4. 7. Equipo de Difracción de rayos X.	41
Figura 4. 8. Equipos utilizados. Izquierda : pHmetro y conductrmetro , Derecha: Bañera térmica. ...	44
Figura 4. 9. Izquierda: Compartimento Termostático, Derecha: Equipo de filtrado al vacío.....	45
Figura 4. 10. Valoración de disoluciones.....	46
Figura 4. 11. Diagrama Eje X Concentración de iones hidroxilo, mmol/l; Eje Y Concentración de iones calcio (expresado como óxido de calcio), mmol/l	46
Figura 4. 12. Equipo para TGA 850 Mettler-Toledo	47
Figura 4. 13. Equipo OXFORD INSTRUMENTS modelo Link-Isis.	48
Figura 4. 14 Prensas utilizadas para ensayos de flexión (Izquierda) y compresión (Derecha) de morteros.....	49
Figura 4. 15. Diagrama esquemático de los estudios realizados a la ceniza de paja de arroz.	50
Figura 5. 1 Ceniza de paja de arroz luego de la molienda con el molino de jarras	53
Figura 5. 2 Distribución granulométrica de la Ceniza de paja de arroz.....	54
Figura 5. 3. Mag = 1.00 KX 10 um	55
Figura 5. 4. Mag = 5.00 KX 1 um	55
Figura 5. 5. Mag = 100 X 100 um.....	55
Figura 5. 6. Mag = 2.00 KX 2 um.....	55
Figura 5. 7. Mag = 1.00 KX 10um.....	56
Figura 5. 8. Mag = 1.00 KX 10um.....	56
Figura 5. 9. Mag = 300 X 20 um.....	56
Figura 5. 10. Mag = 1.00 KX 10um.....	57
Figura 5. 11. Mag = 2.00 KX 2um.....	57
Figura 5. 12. Mag = 100 X 100 um.....	57
Figura 5. 13. Representación gráfica del contenido en cloruros de las muestras evaluadas en el ensayo de cloruros solubles.	59
Figura 5. 14. Resultado de Difracción de Rayos X de la muestra de ceniza de paja de arroz CPA.....	60
Figura 5. 15. Resultado de Difracción de Rayos X de la muestra de ceniza de paja de arroz lavada CPAL.....	61
Figura 5. 16. Esquema del ensayo de conductividad eléctrica y PH.[8]	64
Figura 5. 17. Representación gráfica de ion hidroxilo en términos relativos de Ceniza de paja de arroz CPA.	66
Figura 5. 18. Representación gráfica de ion hidroxilo en términos relativos de Ceniza de paja de arroz lavada CPAL.	66
Figura 5. 19. Representación gráfica de Pérdida de Conductividad de la Ceniza de Paja de arroz (CPA).	67
Figura 5. 20. Representación gráfica de Pérdida de Conductividad de la Ceniza de paja de arroz lavada (CPAL).	68



Figura 5. 21. Resultados de ensayo de Frattini de CPA evaluado a 8 días.	69
Figura 5. 22. Resultados de ensayo de Frattini de CPA, CCA y HS evaluado a 8 días.	70
Figura 5. 23. Resultados de ensayo de Frattini de CPA a 8 y 15 días.	71
Figura 5. 24. Resultados de ensayo de Frattini de CPAL a 8 y 15 días.	72
Figura 5. 25. Resultados de ensayo de Frattini de CPA y CPAL a 8 días.	73
Figura 5. 26. Ejemplo de curva DTG de pasta de cal	75
Figura 5. 27. Curva DTG de pasta de CAL: CPA 1:3 de ceniza de paja de arroz no lavada a diferentes edades de curado.	76
Figura 5. 28. Curva DTG de pasta de CAL/ CPA 1:1 de ceniza de paja de arroz no lavada a diferentes edades de curado.	76
Figura 5. 29. Representación gráfica de Fijación de Cal y su ajuste Logarítmico.	77
Figura 5. 30. Representación gráfica de los porcentajes de agua combinada de los hidratos (PH). ...	78
Figura 5. 31. Curva DTG de pasta de CAL: CPAL 1:3 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.	79
Figura 5. 32. Curva DTG de pasta de CAL: CPAL 1:1 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.	79
Figura 5. 33. Comparación de % de cal fijada a 7 y 28 días de pastas de Cal con ceniza lavada y sin lavar.	80
Figura 5. 34. Curva DTG de pasta Control de cemento Portland a diferentes edades de curado.	81
Figura 5. 35. Curva DTG de pasta de CEM/ CPA 7:3 de ceniza de paja de arroz a diferentes edades de curado.	82
Figura 5. 36. Curva DTG de pasta de CEM/ CPA 7,5:2,5 de ceniza de paja de arroz a diferentes edades de curado.	83
Figura 5. 37. Curva DTG de pasta de CEM/ CPA 8:2 de ceniza de paja de arroz a diferentes edades de curado.	83
Figura 5. 38. Curva DTG de pasta de CEM/ CPA 8,5:1,5 de ceniza de paja de arroz a diferentes edades de curado.	84
Figura 5. 39. % de fijación de cal vs % de sustitución de CPA en las pastas estudiadas	85
Figura 5. 40. Curva DTG de pasta de CEM/ CPAL 7:3 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.	86
Figura 5. 41. Curva DTG de pasta de CEM/ CPAL 7,5:2,5 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.	86
Figura 5. 42. Curva DTG de pasta de CEM/ CPAL 8:2 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.	87
Figura 5. 43. Curva DTG de pasta de CEM/ CPAL 8,5:1,5 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.	87
Figura 5. 44. Microscopía de Pastas de CAL/CPA 1:3 no lavada.	89
Figura 5. 45. Microscopía de Pastas de CAL/CPA 1:3 lavada.	90
Figura 5. 46. Microscopía de pastas de cal con ceniza de paja de arroz relación 1:1	91
Figura 5. 47. Microscopía de la pasta control con cemento Portland.	92
Figura 5. 48. Microscopía de pastas de cemento Portland con ceniza de paja de arroz CEM/CPA 7:3	94
Figura 5. 49. Microscopía de pastas de cemento Portland con ceniza de paja de arroz CEM/CPA 7,5: 2,5.	94
Figura 5. 50. Representación gráfica de la resistencia a la flexión de morteros.	96
Figura 5. 51. Resistencia a compresión de los morteros evaluados con CPA.	97
Figura 5. 52. Representación gráfica para evaluación de comportamiento de desarrollo de resistencias.	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3. 1. Resistencia a la compresión de morteros a la edad de 28 días por distintos investigadores.	20
Tabla 3. 2. Resistencias a la compresión de morteros a distintas edades Rashid.	21
Tabla 3. 3. Resistencia a la compresión de muestras de CCA con un valor de Blaine de 4000 cm ² /g a diferentes edades	22
Tabla 3. 4. Resistencia a la compresión de muestras de CCA con un valor de Blaine de 7000 cm ² /g a diferentes edades	22
Tabla 4. 1. Composición química del cemento Portland usado como patrón. CEM I-52.5 R	34
Tabla 5. 1. Granulometría inicial de la muestra de CPA.....	53
Tabla 5. 2. Diámetro promedio de partículas para 10 y 20 minutos con el molino de bolas.	53
Tabla 5. 3. Principales parámetros granulométricos de las muestras con 1 minutos de US.	54
Tabla 5. 4. Composición química de la ceniza de paja de arroz en porcentaje de peso.	58
Tabla 5. 5. Ensayo de cloruros solubles de CPA.....	58
Tabla 5. 6. Ensayo de cloruros solubles de CPAL.....	59
Tabla 5. 7. Descripción de los compuestos presentes en el resultado de Resultado de Difracción de Rayos X CPA.	60
Tabla 5. 8. Descripción de los compuestos presentes en el resultado de Resultado de Difracción de Rayos X CPAL.	61
Tabla 5. 9. Resultados obtenidos de residuo insoluble de dos muestras de CPA.	62
Tabla 5. 10. Determinación de Sílice total pura en muestras de CPA.	62
Tabla 5. 11. Resultados parciales para la determinación de sílice cristalina.	63
Tabla 5. 12. Resumen del cálculo de sílice Amorfa.	63
Tabla 5. 13. Tabla de resultados de pH y conductividad de CPA.	64
Tabla 5. 14. Tabla de resultados de pH y conductividad de CPAL.	65
Tabla 5. 15. Resultado de ensayo de Frattini para CPA.....	70
Tabla 5. 16. Resultado de ensayo de Frattini para distintas adiciones minerales.	71
Tabla 5. 17. Resultado de ensayo de Frattini para CPA a 8 y 15 días.	72
Tabla 5. 18. Resultado de ensayo de Frattini para CPAL a 8 y 15 días.	72
Tabla 5. 19. Resultado de ensayo de Frattini para CPA y CPAL a 8 días.	73
Tabla 5. 20. Resultados de % fijación de cal a diferentes edades con CPA no lavada	77
Tabla 5. 21. Porcentajes de agua combinada de los hidratos (P _H) en las pastas CAL/ CPA a diferentes edades de curado	78
Tabla 5. 22. Resultados de % fijación de cal a diferentes edades con CPAL lavada.....	80
Tabla 5. 23. Porcentajes de agua combinada de los hidratos (P _H) en las pastas CAL/ CPAL.....	80
Tabla 5. 24. Resultado de pasta Control de cemento utilizado para la evaluación de resultados.	82
Tabla 5. 25. Resultados de % fijación de cal a diferentes edades con CPA.....	84
Tabla 5. 26. Resultados de % Agua combinada de hidratos a diferentes edades con CPA.....	85
Tabla 5. 27. Resultados de % fijación de cal a diferentes edades con CPAL lavada.....	87
Tabla 5. 28. Resultados de % Agua combinada de hidratos a diferentes edades con CPAL lavada	88
Tabla 5. 29. Dosificación de los morteros evaluados con CPA.	95
Tabla 5. 30. Resistencia a flexión de los morteros elaborados con CPA.	95
Tabla 5. 31. Cuadro resumen de Resistencias a Compresión a diferentes edades de la CPA.....	96
Tabla 5. 32. Índice de Actividad Resistente de morteros con CPA.....	97
Tabla 5. 33. Resumen de ajuste logaritmo de los morteros evaluados.	98



CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

1.1. ASPECTOS GENERALES

El arroz, como otros cereales, se ha sido cultivado durante siglos en Asia (*Oryza sativa*) y África (*Oryza glaberina*) y es un alimento que se encuentra en la mayoría de dietas alimenticias básicas para más de la mitad de la población mundial y se cultiva en aproximadamente 146 millones de hectáreas, más del 10 % de la tierra total disponible. [1]

La proyección de producción mundial total de 2017/2018 se estimó aproximadamente en 502,2 millones de toneladas de arroz elaborado[2], y se observa una tendencia en aumento, debido al crecimiento poblacional, bajos ingresos y pobreza. Es un alimento que además de ser asequible provee mucha energía y proteínas a la dieta alimenticia básica[3]. En la industria arrocera se tiene como subproducto la cáscara de arroz, la cual corresponde aproximadamente al 20% de la producción de arroz.

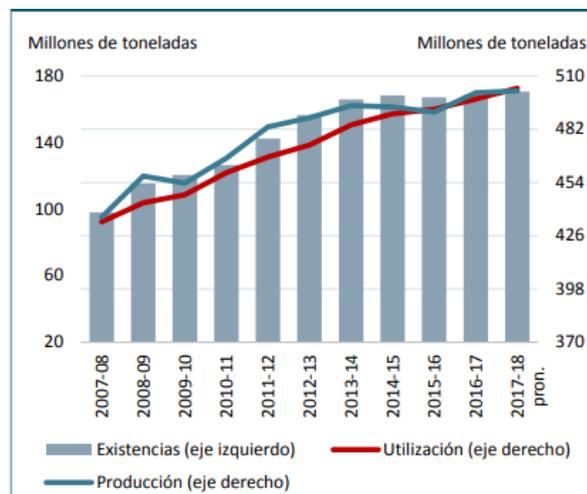


Figura 1. 1. Producción, utilización y existencias de arroz FAO.[2]

Al realizar la cosecha del grano de arroz se generan grandes cantidades de tallos, hojas y raíces; a este conjunto de elementos se le denomina paja de arroz. La paja de arroz es uno de los residuos más difíciles de gestionar, sobre todo por el ambiente natural donde se cultiva. De manera estándar se producen alrededor de 5-6 t de paja por hectárea de arroz[4]. Al fijarnos en las producciones mundiales de arroz anual, la cantidad de paja de arroz generada crea muchos inconvenientes en cuanto al volumen que ocupa y su disposición final.

La paja de arroz es un residuo agrícola que no posee valor monetario por lo que no se gestiona de manera adecuada; comúnmente se quema al aire libre emitiendo gases a la atmósfera además de contaminación por partículas. La quema de la paja de arroz no resuelve todo el problema de la existencia de este residuo debido a que queda un remanente conocido como ceniza de paja de arroz.

La paja de arroz tiene algunas aplicaciones y la forma de gestionar este residuo sin afectar el medio ambiente son: generación de energía en ambientes controlados, materiales compuestos por fibras de paja y plásticos para envases, perfiles, pasta de celulosa y otros subproductos para la industria del papel, y obtención de celulosa.

Para lograr el aprovechamiento de la paja de arroz en la generación de energía de forma eficiente y la obtención de productos de alto valor agregado, es necesario desarrollar una industria de recogida, transporte y almacenamiento, para realizar procesos controlados y evitar la contaminación ambiental, pero aun así como consecuencia de la combustión queda la ceniza de paja de arroz por lo que es primordial buscar una forma de utilizarla.[5]

Entre los muchos sectores en los que se puede encontrar un uso, la construcción es el que posee mayor potencial, ya que consumen muchos recursos naturales, en ciertos casos no renovables por lo que la incorporación de residuos disminuiría la extracción de materias primas. En la industria de la construcción se reutiliza materiales desechados de su propia actividad, así como la de otros.

Entre los residuos agrícolas más estudiados para su uso en la construcción se encuentra la cáscara de arroz y más específicamente a la ceniza de cáscara de arroz. 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 cascara de arroz en base al peso de cáscara de arroz quemada. Entre las características que más resaltan en este residuo es su alto contenido de sílice, lo que la hace apta para su uso en sistemas cementicios, tal y como se ha demostrado en un gran número de investigaciones. [6] [7][8] [9]

La ceniza de paja de arroz difiere de la ceniza de cáscara de arroz en su porcentaje de sílice, en la planta de arroz, la sílice está muy concentrada en la cáscara (más de 20 % en masa de cáscara seca), las hojas (formadas por hojas y cubiertas de hojas) también son partes ricas en sílice y contienen 13% y 12% de sílice, respectivamente. Finalmente, las raíces almacenan menos sílice (2%) [10]. El estudio de su comportamiento o uso en mezclas con cemento Portland cuenta con muy poca bibliografía si se compara con otros residuos agrícolas, por lo que en el presente trabajo final de máster se plantea evaluar sus propiedades puzolánicas y aportar más información sobre este residuo.

1.2. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Lantin, "RICE Post-harvest Operations," 1999.
- [2] FAO, "Seguimiento del mercado del arroz de la FAO," 2017.
- [3] M. C. Latham, "Nutrición humana en el mundo en desarrollo." Colección FAO: Alimentación y nutrición N° 29, Roma, 2002.
- [4] M. Ribò, R. Albiach, F. Pomares, and R. Canet, "Alternativas de gestión de la paja de arroz en la albufera de Valencia," Valencia, 2017.
- [5] D. Abril, E. A. Navarro, and A. J. Abril, "La paja de arroz. Consecuencias de su manejo y alternativas de aprovechamiento," no. January, 2009.
- [6] R. Khan, A. Jabbar, I. Ahmad, W. Khan, A. N. Khan, and J. Mirza, "Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 360–365, 2012.
- [7] G. Rodríguez De Sensale, "Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 9, pp. 718–725, 2010.
- [8] 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," *Mag. Concr. Res.*, vol. 63, no. 5, pp. 313–320, 2011.
- [9] 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," *Constr. Build. Mater.*, vol. 66, no. 66, pp. 645–653, 2014.
- [10] R. Anala and P. Nambisan, "Study of morphology and chemical composition of phytoliths on the surface of paddy straw," *Paddy Water Environ.*, vol. 13, no. 4, pp. 521–527, 2015.



CAPÍTULO II OBJETIVOS



II. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la ceniza de paja de arroz como posible material puzolánico para su uso como adición en mezclas de cemento Portland.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física y químicamente la ceniza de paja de arroz, quemada en instalaciones de la UPV.
- Estudiar la reactividad puzolánica de la muestra de ceniza de paja de arroz, mediante diversas técnicas como son los ensayos normalizados de Frattini, medidas de pH y conductividad en suspensión acuosa de mezclas cal/ceniza y ensayos termogravimétricos en pastas de cal/ceniza y cemento/ceniza.
- Determinar para qué porcentajes de sustitución de cemento por ceniza de paja de arroz se obtienen morteros con buenas prestaciones mecánicas.
- Contrastar si la presencia de cloruros presentes en la ceniza de paja de arroz impacta de manera directa en la reactividad puzolánica de la muestra.



CAPÍTULO III ESTADO DEL ARTE

III. ESTADO DEL ARTE

3.1. LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

A medida que las ciudades evolucionan y las economías crecen, se necesita infraestructura conforme a estándares de calidad, lo que conlleva al uso de materiales de construcción elaborados con grandes cantidades de recursos naturales. Uno de los retos actuales es que la construcción minimice su impacto al medio ambiente debido a que la mayor parte de los recursos utilizados no son renovables y su huella ecológica tiene un gran impacto.

El material con mayor demanda es el hormigón y sus derivados, específicamente los elementos elaborados a base de cemento Portland, debido a sus propiedades mecánicas, durabilidad y a su costo relativamente bajo comparado con otros materiales como el acero.

Las tácticas elaboradas a lo largo de estos años, alrededor de esta problemática, es la de disminuir el impacto ambiental de la industria innovando soluciones que mitiguen sus efectos sobre el medio ambiente, debido a que son responsables del 12-15% del consumo total de energía. [1]

Gran parte de las emisiones de CO₂ que se liberan a la atmósfera, se generan al producir el cemento, principalmente como consecuencia de la descarbonatación de la piedra caliza durante el proceso de clinkerización. Se emiten aproximadamente 900 kg de CO₂ por cada tonelada de cemento producido [2], lo que constituye aproximadamente entre el 5-7% de la emisión mundial de CO₂ [3][4]. Las empresas cementeras han canalizado tres acciones primordiales para contribuir con la reducción de emisiones de CO₂ y las ha dividido en tres grandes grupos: eficiencia energética, combustibles alternativos y biomasa, y sustitución de clínker. [5]

La demanda de cemento para obras de infraestructura ha aumentado rápidamente en las últimas décadas, registrándose 4300 millones de toneladas en 2014 [6] y se proyecta un incremento de un 3% de crecimiento anual. [7] Por ello, la sustitución de clínker por materiales cementicios suplementarios (SCM) es una de las mejores alternativas para reducir la huella de CO₂. Los SCM deseables son aquellos que pueden proporcionar propiedades similares al cemento, pero tienen un CO₂ incorporado mucho más bajo. [3]

El cemento Portland debe fabricarse de acuerdo con la norma europea *UNE EN 197-1* [8], y puede contener hasta 95% de clínker (el otro 5% es yeso). En las últimas décadas la composición de los cementos ha cambiado significativamente, lo que conlleva la reducción en el contenido de clínker o factor clínker (CF) [9]. La variación del contenido de clínker tiene un impacto en el tipo de aplicaciones para las que se puede usar el cemento.

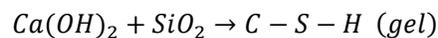
El factor clínker varió de 0,85 a 0,77 en un periodo de 7 años, la predicción para 2050 es que sea 0,71. [10] Esta reducción en CF se debió al uso de materiales cementicios suplementarios. Sin embargo, los materiales están limitados debido a su disponibilidad regional. Los nuevos materiales podrían desempeñar un papel como constituyentes de cemento en el futuro.

Tradicionalmente, las actividades industriales generan muchos desechos de diferente naturaleza aumentando el grado de contaminación del proceso de producción, por lo que se debe gestionar su disposición final [11]. Como bien se sabe, la construcción es el sector en donde se puede utilizar materiales de distinto origen y dependiendo de la composición de cada residuo, se puede decidir cuál va a ser su destino final y en este caso su uso en el campo de la construcción.

Los desechos se pueden utilizar en la industria de la construcción de dos maneras: reutilización (reutilización de componentes) y reciclaje (procesamiento de residuos en materias primas utilizadas en la producción de materiales de construcción), con el objetivo de procesar estos residuos y convertirlos en materias primas para producir materiales de construcción. [12]

Entre los residuos más utilizados tenemos los residuos industriales, tales como cenizas volantes de carbón[13], escoria de alto horno[14], humo de sílice [15][16][17], entre otras, que poseen ciertas propiedades necesarias para su uso en mezclas de hormigón como sustitución parcial de cemento Portland. La clave principal para la valorización de estos residuos radica en el hecho de que en su composición se encuentran grandes cantidades de sílice. Esta sílice es un componente básico requerido para la reacción puzolánica.

La reacción puzolánica consiste principalmente en la reacción entre el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 (Portlandita) y el óxido de silicio SiO_2 (sílice) amorfa [18]:



La reacción química entre la Portlandita y el óxido de silicio produce silicato cálcico hidratado (C S H), que tiene propiedades cementantes. Cuando un material presenta este comportamiento, se denomina puzolana o que posee propiedades puzolánicas. Además, si el material también presenta alúmina amorfa se pueden formar aluminatos y silicoaluminatos cálcicos hidratados.

La puzolana es un material, que cuando se agrega al cemento en la mezcla reacciona con la cal liberada por la hidratación del cemento, para crear compuestos que mejoran la resistencia u otras propiedades del hormigón o mortero[19].

La presencia de sílice es un factor necesario para la reacción puzolánica, aunque no es el único factor que se requiere, es preciso contar con un tamaño de partícula adecuado y que la presencia de óxido de sílice se encuentre en estado amorfo (no en fase cristalina). En algunos casos, la alúmina amorfa también está involucrada en el proceso puzolánico[18].

Para evaluar el potencial puzolánico de los residuos existen ensayos estandarizados que se centran en tres puntos importantes como el estudio del material, estudio de mezclas con cal y técnicas que valoran el cemento Portland con el material objeto de estudio[20].

En las últimas décadas, existe un mayor interés en el desarrollo de nuevos materiales cementicios suplementarios derivados de residuos agrícolas observados en la literatura científica [21]; aunque la comercialización de las cenizas de estos residuos agrícolas y su aplicación en materiales de construcción todavía es escasa.

3.2. RESIDUOS AGRÍCOLAS

Numerosos estudios se han enfocado sobre distintas fuentes de materia prima que puedan usarse como reemplazo para sustituir cemento y cuyos beneficios potenciales puedan lograrse a través de programas de reciclaje, reutilización y renovación. Los materiales requeridos deben ser un subproducto de una fuente original que sea rica principalmente en silicio (Si) y aluminio (Al) [21].

Los desechos agrícolas generalmente se componen de paja (hojas y tallos) y cáscaras de frutas. Algunos desechos agrícolas también incluyen bagazo, mazorcas, semillas, vainas y cáscaras. Se puede decir que se dispone de grandes cantidades de estos desechos y que realizando una correcta selección y tratamiento adecuado de los mismos, se podrían determinar y proporcionar materiales de construcción de gran valor añadido [18]. En los últimos años, ha aumentado el interés en relación con el estudio de la valorización de estos residuos específicamente sobre la adición de estos a los cementos y hormigón. [22]

La biomasa se produce en grandes cantidades alrededor del mundo y con frecuencia su manejo es muy deficiente; comúnmente se quema al aire libre debido a que no se tiene definido otro uso. Se tiene algunas aplicaciones entre ellas como alimento para animales, fertilizantes, materiales derivados de celulosa como fibras o tablas, pero estos sistemas no siempre están disponibles. También se generó interés como sustituto de los combustibles fósiles, ya que es técnicamente viable en todo el mundo y es una gran fuente energética [18]. La transformación de la biomasa en ceniza es un proceso neutral de CO₂ porque el carbono liberado a la atmósfera durante la combustión se ha fijado anteriormente mediante fotosíntesis. Esta ceniza generada tras la combustión puede mostrar propiedades puzolánicas y luego ser valorizada como un material de construcción.

3.2.1. CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ

La primera ceniza de biomasa agrícola usada en cemento u hormigón fue la ceniza de la cáscara de arroz y se ha utilizado con éxito en muchas aplicaciones de materiales de construcción, donde se ha constatado que hay una mejora en la resistencia y durabilidad. [23]

En muchos países donde se produce exceso de trigo, la ceniza de paja de trigo se utiliza como material puzolánico de manera similar, varios investigadores también trabajan con ceniza de mazorca de maíz, cenizas de girasol, cenizas de hojas planas, cenizas de tabaco, cenizas de bagazo de caña de azúcar entre otros, como materiales puzolánicos y obtuvieron muy buenos resultados. [24][25][26][27]

La cáscara de arroz es usada como combustible para generación de calor y secado del grano, generación de energía 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.

La ceniza de cáscara de arroz generada de la combustión está compuesta básicamente de sílice 87%-97% con pequeñas cantidades de sales inorgánicas y su calidad depende de varios factores como la temperatura de calcinación, los pretratamientos químicos, el tiempo de combustión, la velocidad de calentamiento, el tipo de horno, etc. [28]

De acuerdo a un estudio realizado por *L. M. Ordoñez*[29], 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 ser uno de los residuos agrícolas más estudiados se tiene una gran cantidad de información sobre su influencia en la resistencia a la compresión de mezclas de cemento Portland con sustitución parcial por ceniza. A continuación, se detalla en la *Tabla 3.1.* un resumen de los resultados de resistencia a la compresión de morteros a la edad de 28 días, obtenidos por distintos investigadores y las características más relevantes de este material.

Investigadores	Ceniza de cáscara de Arroz (%)	Fc28, Control (MPa)	Fc28 (MPa)
<i>Rashid [30]</i>	10	33,02	28,90
	15		30,84
	20		29,96
	30		21,93
<i>Baeza et al. [31]</i>	10	38,00	37,50
	10		50,70
<i>Antiohos et al.[32]</i>	20	54,60	49,50
	30		47,30
	10		53,80
	20		51,40
	30		48,80
<i>Xu et al. [33]</i>	10	49,83	47,30
	10		46,49
<i>Chindaprasirt and Rukzon [34]</i>	10	57,00	58,20
	20		56,50

Tabla 3. 1. Resistencia a la compresión de morteros a la edad de 28 días por distintos investigadores.

En el trabajo de investigación de *Rashid [30]*, la ceniza de cáscara de arroz utilizada contaba con 89,86% de óxido de silicio en su composición. Debido a la finura y superficie porosa de la ceniza, la demanda de agua se incrementó con el porcentaje de ceniza, acorde a los resultados de la prueba de mesa de sacudidas que realizaron.

Por otra parte, la adición de ceniza de cáscara de arroz en los porcentajes de 10%, 15%, 20% y 30% produjo un incremento en el tiempo inicial de fraguado del mortero de cemento y disminuyó gradualmente el tiempo final de fraguado.

Muestra	7 días (MPa)	28 días (MPa)	90 días (MPa)	350 días (MPa)
Control	26,16	33,02	36,49	37,79
10%	19,85	28,90	36,85	37,37
15%	20,88	30,84	37,90	38,18
20%	20,58	29,96	38,44	39,31
30%	16,09	21,93	32,51	32,57

Tabla 3. 2. Resistencias a la compresión de morteros a distintas edades Rashid.[30]

La resistencia a la compresión de la muestra control obtuvo valores más altos hasta la edad de 28 días con respecto a las otras muestras, pero a largo plazo la resistencia de la muestra control se ve superada por el mortero de 15% y 20% de reemplazo. Finalmente, el estudio afirma que el nivel óptimo de reemplazo del cemento Portland ordinario por la ceniza de la cáscara de arroz podría ser de 15 o 20% al considerar otros parámetros.

Baeza et al [31] evaluaron algunos materiales, incluida la ceniza de cáscara de arroz, para su posterior comparación de propiedades. La ceniza contenía 82,37% de óxido de silicio en su composición. Se evaluaron pastas con reemplazo del 10% de cemento por ceniza de cáscara de arroz y luego calcularon la cantidad de cal fijada (%) mediante termogravimetría. Desde edades tempranas se obtuvo un 4,30% de fijación y a medida que avanza el tiempo de curado, 28 días y 90 días, aumenta a 14,04% y 34,22%, respectivamente. La resistencia a la compresión fue evaluada a 28 días y a 90 días, obteniéndose como resultado 37,5 MPa y 44,4 MPa, resultados ligeramente similares a los resultados del mortero control a 28 días, mientras que a 90 días la resistencia fue superior a la obtenida con la muestra control.

La influencia del tratamiento de la ceniza fue estudiada por *Antiohos et al[32]*, donde evaluaron dos tipos de muestras, CCA8 y CCA12. Para la ceniza CCA12 aplicaron temperaturas de combustión ligeramente inferiores (aproximadamente 50 ° C) que en el caso de la producción de CCA8, lo que produjo un aumento del contenido de sílice amorfa (aproximadamente un 7%) pero también aumentó de pérdida al fuego. La muestra CC8 tenía 89,47% de óxido de silicio y la muestra CCA12 un 93,15%. Las muestras de CC8 y CC12 fueron molidas en un molino de bolas de laboratorio; el objetivo era producir muestras con una distribución de tamaño de partícula similar a dos niveles de finura Blaine, es decir, 4000 cm²/g denominado P y 7000 cm² / g denominado U, obteniendo 4 clases de muestras CCA8P, CCA8U, CCA12P Y CCA12U.

Para la reactividad puzolánica utilizaron el ensayo normalizado de Frattini, y adoptaron como porcentajes de reemplazo 10%, 20% y 30%. La única muestra que dio negativo el ensayo de Frattini fue CCA8P con reemplazo del 10%. Por el contrario, la muestra respectiva de CCA8U del 10% dio positiva, el contenido de cemento es el mismo por lo que la reactividad de CCA se potencia con la molienda. De igual manera realizaron un análisis termogravimétrico para evaluar la fijación de cal, la cual aumenta con el tiempo de curado y a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución. La mayor fijación la obtuvieron para 30% de CCA al final del curado, con valores de 55% y 44% para CCA12 y CCA8 respectivamente.

Muestra	2 días (MPa)	7 días (MPa)	28 días (MPa)	90 días (MPa)
Control	23,70	37,80	54,60	61,30
CCA8P 10%	22,00	34,60	47,80	57,90
CCA8P 20%	18,90	31,80	40,80	55,70
CCA8P 30%	14,90	24,80	39,70	48,10
CCA12P 10%	21,00	33,80	44,40	58,50
CCA12P 20%	18,80	31,30	44,70	57,20
CCA12P 30%	15,50	25,30	39,80	48,50

Tabla 3. 3. Resistencia a la compresión de muestras de CCA con un valor de Blaine de 4000 cm²/g a diferentes edades[32]

La Tabla 3.3 resume los resultados de resistencia a la compresión de la muestra CCA8 y CC12 con Blaine de 4000 cm²/g a diferentes edades y porcentajes. Durante el período examinado, la muestra de referencia tenía resistencias superiores en todas las edades, especialmente pronunciadas a edades tempranas. Después de la primera semana, las muestras con CCA desarrollaron resistencias más rápido que la referencia, aunque no superiores y para el contenido de CCA hasta un 20% alcanzaron valores de resistencia competitivos a los 90 días. En el caso del reemplazo del 30%, es evidente que la actividad de la CCA no puede compensar la pérdida de contenido en clínker de la mezcla.

Cuando el Blaine de la muestra correspondía a 7000 cm²/g, el rendimiento de la CCA mejoró notablemente en todas las edades, como se ve en la Tabla 3.4. Ambos tipos de ceniza CCA8 y CCA12 ahora son más reactivas y proporcionan una mayor resistencia. El mayor beneficio de la molienda se encuentra principalmente en los valores de 28 días (es decir, se registra una ganancia de 7-9 MPa), mientras que el beneficio respectivo a los 2 días es limitado.

Muestra	2 días (MPa)	7 días (MPa)	28 días (MPa)
Control	23,70	37,80	54,60
CCA8U 10%	20,50	36,40	50,70
CCA8U 20%	18,90	32,30	49,50
CCA8U 30%	16,10	28,30	47,30
CCA12U 10%	22,80	38,20	53,80
CCA12U 20%	19,80	33,60	51,40
CCA12U 30%	17,10	30,10	48,80

Tabla 3. 4. Resistencia a la compresión de muestras de CCA con un valor de Blaine de 7000 cm²/g a diferentes edades[32]

Además de la incorporación de la ceniza de cáscara de arroz en matrices de cemento Portland, otra de las vías de reutilización es el uso como filler en mezclas asfálticas[35] y uso en estabilización de suelos para pavimentos[36]. Por otra parte, y mucho más novedoso con el tiempo se ha aplicado en los conglomerantes activados alcalinamente, tanto como fuente de sílice para la preparación del activador alcalino, como parte de la materia prima[37][38].

Existen algunas investigaciones en las que se incorpora la ceniza de cáscara de arroz 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*[39], en donde estudian las propiedades mecánicas, microestructurales y las reacciones de geopolimerización en conglomerantes activados alcalinamente a base de ceniza de cáscara de arroz y lodos rojos. También se encuentra otras investigaciones en las que se elaboran soluciones de silicato de sodio a partir de la ceniza de cáscara de arroz[40], o estudios de la sílice disuelta cuando se somete la mezcla de ceniza de cáscara de arroz y NaOH a reflujo y la influencia de la resistencia a la compresión bajo ciertas condiciones de curado [41].

3.2.2. CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

Otro de los residuos agrícolas más estudiados es el bagazo de caña de azúcar como combustible para calentar vapor para la generación de electricidad, donde el subproducto es la ceniza de bagazo de caña de azúcar. El estudio de este material fue introducido por *Martirena et al.*[42] a finales de los 90; utilizaron diferentes residuos de cenizas de la industria azucarera como materiales, además de la comparación con ceniza de cáscara de arroz. Descubrieron que la ceniza de bagazo de caña de azúcar producida en las calderas de la industria azucarera podía clasificarse como material puzolánico.

Posteriormente, otros estudios encontraron que la presencia de 10% al 20% de ceniza de bagazo en el hormigón daba una resistencia a la compresión mayor que la del hormigón control para todas las edades y el deterioro químico del hormigón con ceniza era menor que el del concreto control, debido a la reacción puzolánica.[43][44]

Chusilp et al[45] estudió las propiedades de este material en hormigón, la ceniza de bagazo de caña de azúcar estaba compuesta de 64,88% de óxido de silicio. Las mezclas de hormigón con reemplazo del cemento de hasta 30% por ceniza de bagazo molido tenía una resistencia a la compresión más alta y una permeabilidad al agua menor que el hormigón de control, ambos a edades de 28 y 90 días.

Otra particularidad evaluada en el estudio fue la evolución de la generación de calor durante el proceso de hidratación del material cementante de la mezcla. A medida que el porcentaje de reemplazo de cemento por ceniza de bagazo de caña de azúcar aumenta, la temperatura generada en la mezcla disminuye.

Recientemente *Setayesh Gar et al* [46], investigaron sobre este residuo en hormigones y su influencia en la resistencia a la flexión de probetas expuestas a elevadas temperatura. La muestra de ceniza que examinaron tenía en su composición un porcentaje de óxido de sílice mayor al 70%. La resistencia a la compresión del hormigón con 10% ceniza de bagazo de caña de azúcar a temperatura ambiente aumentó. Demostraron que hay una disminución gradual en la resistencia a la flexión al aumentar porcentualmente la sustitución de ceniza en el hormigón a temperatura ambiente. Además, cuando las muestras se sometieron a temperaturas elevadas, hubo una disminución significativa en la resistencia y esta disminución varió de 20% a 40%. De los resultados se dedujo que la disminución de la resistencia en hormigones que contienen solo cemento fue mayor en comparación con el hormigón que contiene ceniza de bagazo de caña de azúcar.

En los últimos años el estudio de uso de residuos agrícola ha abarcado otros materiales aparte de los comúnmente estudiados; entre los más recientes se incluyen las cenizas de hojas de plátano [47], hoja de bambú [48], paja de caña de azúcar [49][50][51], y paja de cebada [52] entre otros.

3.3. CENIZA DE PAJA DE ARROZ

La paja de arroz es un residuo agrícola formado por hojas, raíces y tallos, compuestos de celulosa fibrosa típica que contienen un alto contenido de sílice (SiO_2). [53]

Es bien sabido que el silicio es un elemento absorbido por las raíces de las plantas en forma de ácido silícico, principalmente por plantas pertenecientes a la familia Poaceae como el arroz (*Oryza sativa*) [54]. El ácido silícico se transporta a través del sistema vascular y se deposita en forma de sílice opalina o gel de sílice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

La ceniza que se obtiene de la paja de arroz caracterizada desde el punto de vista microscópico, revela una heterogeneidad en la distribución de elementos químicos según la estructura celular que queda después de la eliminación de la materia orgánica [18].

Las diferentes partes de la paja de arroz al ser convertidas en ceniza poseen una composición química diferenciada en función del lugar de la planta de donde proviene la ceniza: ceniza de hoja de arroz (RLA), ceniza de envoltura de hoja de arroz (RlsA) y ceniza de tallo de arroz (RsA). En la composición química global de las tres cenizas, el SiO_2 fue el principal óxido presente y el K_2O fue el segundo óxido principal para RLA y RlsA, mientras que el CaO fue el segundo más rico en RsA. Se pudo comprobar que la ceniza de RsA presentó un porcentaje de SiO_2 muy alto (84,3%). [18]

Yong Sung et al. [55], al a finales de los años 90 realizaron un estudio sobre las propiedades del hormigón elaborado con cemento Portland y ceniza de paja de arroz. La ceniza de paja arroz que investigaron estaba compuesta en un 88,6% aproximadamente de óxido de silicio y entre los compuestos más relevantes también tenía un 6,20% de óxido de potasio y un 3,58% de óxido de sodio. Se realizaron 7 mezclas de hormigón distintas en donde se evaluaron diferentes propiedades.

Entre los primeros parámetros que midieron fue el peso unitario que se encontraba en el rango de 2250-2335 kg / m^3 , se redujeron en un 1-5% respecto a los del hormigón patrón. La mayor resistencia a la compresión fue para la mezcla con 5% de ceniza de paja de arroz, se tuvo un incremento en un 17% de resistencia a la compresión, un 30% de resistencia a la tracción y un 21% de resistencia a la flexión, respecto al hormigón control.

En ensayos no destructivos determinaron la velocidad del pulso ultrasónico que fue de 4059-4360 m/s, que fue muy similar a la del hormigón sin ceniza. La velocidad de pulso ultrasónico más alta se encontró con la mezcla del 5% de ceniza, en concordancia a los resultados de resistencia a la compresión.

Por último, se midió la pérdida de masa al tener en inmersión los cilindros en una solución de ácido sulfúrico al 5%. Los resultados mostraron que el comportamiento frente al ácido mejoró en 1,15 veces para la mezcla con 5% de ceniza, 1,45 veces en la del 10% y 1,6 veces para la que contiene un 15%, respecto a la mezcla que solo tenía cemento Portland.

El estudio demostró las mejoras en las propiedades del hormigón con ceniza de paja de arroz y su posible potencial en el campo de los materiales de construcción, sobre todo en las zonas donde la producción de arroz sigue en aumento. Sin embargo, existe escasa investigación sobre la caracterización de la ceniza de paja de arroz y propiedades netamente puzolánicas, por lo que realizar investigaciones sobre el comportamiento de este material son de gran interés.

Munshi et al, publicó en 2013 [56] un trabajo sobre el uso de la ceniza de paja de arroz como material puzolánico en morteros de cemento. La muestra de ceniza de paja de arroz que utilizó contenía un 62% de óxido de silicio, confirmado mediante un análisis químico.

Entre los primeros ensayos realizados se estudió el efecto de la ceniza de paja de arroz, en el tiempo de fraguado mediante el método de Vicat. Se fabricaron una mezcla patrón de Cemento Portland y 3 muestras donde se reemplazó cemento por ceniza en los siguientes porcentajes 5%, 10% y 15%.

Los resultados obtenidos nos indican que el tiempo de fraguado aumenta conforme la cantidad de ceniza es mayor. Para el tiempo de fraguado inicial con el porcentaje de reemplazo del 15% el tiempo de inicio con respecto al patrón aumentó en 45 minutos y para el fraguado final con el mismo porcentaje se incrementó 60 minutos.

Para los mismos porcentajes de reemplazo, se evaluó la resistencia a la compresión en morteros y se compararon con una muestra patrón. A edades tempranas (7 días) al sustituir una parte de cemento por la ceniza disminuye ligeramente la resistencia a la compresión, pero al aumentar la edad de curado (28 días) para los porcentajes del 5% y 10% las resistencias superan al control en 1,80 MPa y 4 MPa respectivamente, pero para el reemplazo de 15% hasta la edad evaluada (28 días) la resistencia con respecto al patrón se encuentra levemente disminuida en 1,20 MPa.

Al evaluar globalmente el comportamiento de la ceniza de paja de arroz utilizada en el trabajo de *Munshi et al*, [56] se ve que hay un aumento del 12,5% en la resistencia a la compresión cuando se sustituyó el 10% del cemento Portland, mientras que el tiempo de fraguado inicial y final no se ve gravemente afectado. Por ello, los autores concluyen que el uso de ceniza de paja de arroz es satisfactorio como material puzolánico y también sugieren el estudio del material, mejorando las condiciones de la combustión de la paja, para obtener una ceniza de mejor calidad.

Posteriormente en 2016 *Munshi et al* [57], estudiaron la resistencia y la permeabilidad al agua de morteros que contienen ceniza de paja de arroz obtenida a una temperatura de 600 ° C. Usaron diferentes porcentajes de reemplazo y los resultados los compararon con muestras hechas solo de cemento Portland. Los óxidos mayoritarios de la ceniza fueron el óxido de silicio en un 76%, el óxido de potasio en un 9,89% y el óxido de calcio en un 4,96%.

El cemento fue parcialmente reemplazado por ceniza de paja de arroz en porcentaje de un 5%, 10% y 15% para todos los estudios programados. Evaluaron la consistencia normal, es decir la cantidad de agua necesaria para que una pasta elaborada con cemento alcance una consistencia estandarizada por normativa. En el estudio se observó que la consistencia estándar aumenta linealmente con un aumento del nivel de reemplazo de cemento por la ceniza de paja de arroz.

Esta demanda de agua se confirma con la prueba de trabajabilidad realizada a las mismas mezclas, donde disminuye conforme aumenta el reemplazo de ceniza por cemento Portland. Los autores confirman que esta mayor demanda de agua se debe a la microestructura porosa de la ceniza de paja de arroz.

La variación de la resistencia a la compresión se ensayó a 7, 14 y 28 días en las mismas proporciones de reemplazo mencionados anteriormente. La resistencia a la compresión de los morteros fue menor que la del control en todas las mezclas con reemplazo por ceniza de paja de arroz a los 7 días. Sin embargo, el 5% y el 10% de reemplazo aumentan gradualmente la resistencia a los 14 y 28 días, contrario a lo que sucede con la mezcla de 15%. En la mezcla del 10% de ceniza de paja de arroz aumenta aproximadamente el 7% su resistencia en 28 días en comparación con la muestra patrón. En el 15% de sustitución, la resistencia a la compresión disminuye ligeramente con respecto a la muestra de control.

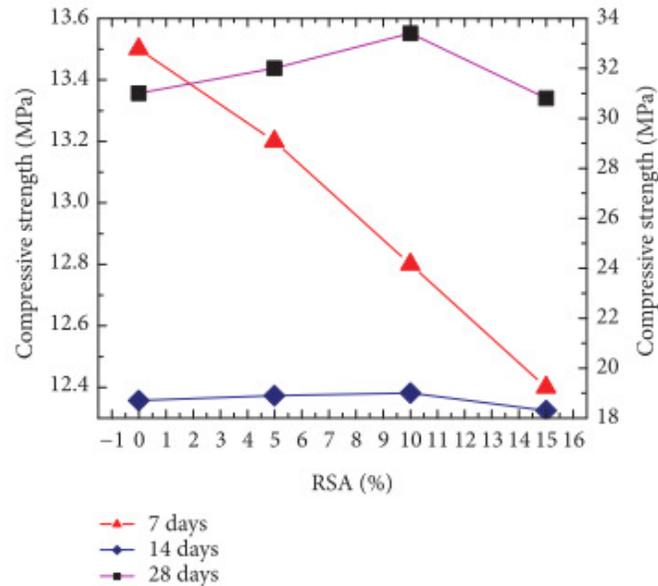


Figura 3. 1. Resistencia a la compresión de muestras con reemplazo de CPA por cemento Portland Munshi et al (2016) [57]

Los resultados de la permeabilidad al agua se estudiaron a las edades de 14 días y 28 días. La permeabilidad al agua de la muestra control a los 14 y 28 días fue $4,02 \times 10^{-12}$ y $2,78 \times 10^{-12}$ m / s, resultados esperados debido a que a mayor edad la permeabilidad disminuye. Para el mortero con 10% de ceniza de paja de arroz los valores obtenidos fueron de $3,7 \times 10^{-12}$ y $1,67 \times 10^{-12}$ m / s, a los 14 y 28 días, respectivamente. Comparando los resultados con el control, fue evidente que al usar ceniza de paja de arroz la permeabilidad al agua disminuyó. Pero para el caso de 15% se obtuvieron permeabilidades mayores a la muestra control.

El equipo de investigación analizó la relación entre la permeabilidad y la resistencia a la compresión de los cubos de mortero; en sus conclusiones indican que la permeabilidad disminuye con el aumento de la resistencia a la compresión pero que se limita solo para cierta cantidad de reemplazo, en este caso hasta 10%. Las principales razones para la excelente actividad puzolánica y el aumento de la resistencia a la compresión son la presencia de sílice amorfa y el pequeño tamaño de partícula de la ceniza.

Pandey et al [58], presentó en 2016 en el “Research World International Conference Singapore” un estudio sobre el análisis de cenizas de paja de arroz. Este estudio presentó una investigación sobre las características de la paja de arroz quemado sin aire y al aire libre mediante la realización de diversas pruebas como FRX, DRX, SEM y TGA. La ceniza utilizada estaba compuesta por un 79,82% de óxido de silicio y un 7,54% de óxido de magnesio entre otros. Las características microestructurales que obtuvieron de la microscopía electrónica de barrido (SEM) mostraron que las partículas de ceniza de paja de arroz son altamente porosas y tenían forma de aguja. Las fases mineralógicas identificadas mediante el estudio de los picos en el trazado DRX fueron principalmente Cuarzo (SiO_2).

Roselló *et al* [18], presentaron en 2017 una investigación donde calcinaron muestras pequeñas (20 g) de paja de arroz para obtener cenizas a las temperaturas de 450, 550 y 650 ° C con el objetivo de realizar estudios de reactividad para evaluar las posibilidades de su reutilización. Para cuantificar la reactividad puzolánica, prepararon mezclas con hidróxido de calcio con CPA-450 y con CPA-550 (muestras de ceniza elaboradas a distintas temperaturas), con una relación 1: 1 y se analizaron por termogravimetría a 7 y 28 días de curado. Los datos revelaron que la reacción puzolánica fue rápida y que la mayoría de los productos de reacción se produjeron en los primeros 7 días de hidratación. Este comportamiento implica la naturaleza amorfa de la sílice presente en la ceniza. La cantidad total de cal fijada por la ceniza CPA-450 fue muy alta: 82% a los 7 días de curado y 87% a 28 días. Se encontraron resultados similares para CPA-550, lo que sugiere que ambas temperaturas de calcinación produjeron excelentes cenizas reactivas. La reactividad de RSA-650 también se evaluó mediante la reactividad con el hidróxido de calcio en una relación CPA/CH 3: 7. En este caso, con respecto a las pastas mencionadas anteriormente, la cantidad relativa de CH es mucho mayor (70%). De las pérdidas de masa calculadas correspondientes para ambas edades de curado, afirmaron que el 40% y 54%, respectivamente, del Ca(OH)_2 se combinó químicamente en la reacción.

Posteriormente evaluaron la puzolanidad mediante el ensayo normalizado de Frattini y la resistencia a la compresión para su comparación. La ceniza de paja de arroz se evaluó para los porcentajes de reemplazo de 10% y 25% en sustitución de cemento Portland. Los resultados de la prueba de Frattini correspondientes a las mezclas que contienen RSA están por debajo de la curva de saturación, confirmando la reactividad puzolánica de la ceniza.

Los morteros curados después de 7 y 28 días de curado dieron como resultado que las probetas con un 10% de CPA alcanzaron el 98,4% de la resistencia en comparación con la muestra control a 7 días, y el 107,1% después de 28 días. Por otro lado, el mortero con un 25% de CPA alcanzó el 83,3% de la resistencia control a los 7 días y el 98,4% después de los 28 días.

Munshi *et al*[59] en 2018, publicaron una investigación sobre las propiedades puzolánicas de distintas muestras de paja de arroz que fueron quemadas a diferentes temperaturas y condiciones, para determinar si las variaciones de combustión de la ceniza afectan a su potencial puzolánico. Establecieron 4 tipos de muestras denominadas RSA1 preparada en atmósfera abierta, es decir, temperatura incontrolada, RSA2 preparada a 400 ° C, RSA3 preparada a 600 ° C y RSA4 representa la ceniza de paja de arroz preparada a 750 ° C.

Entre los primeros efectos que notaron en las cenizas de paja de arroz estudiadas dependiendo de la temperatura empleada fue el cambio en el porcentaje de sílice en cada una de las muestras. La muestra RSA1 tuvo alrededor de 67% de sílice, las muestras de RSA2 y RSA3 obtienen aproximadamente el 71,99% y 76% de sílice respectivamente y la muestra RS4 que fue preparada a 750 °C adquiere una cantidad promedio de aproximadamente el 82%. Como se puede observar, a medida que el ambiente de combustión del material es más controlado y con mayor temperatura se obtienen mayores porcentajes de sílice entre los compuestos de la ceniza.

Posteriormente, realizaron la evaluación puzolánica acorde a la normativa IS:1727-1967 [60], se realizaron morteros de cal, uno patrón y 4 cuatro más con sustitución de la cal por cada una de las muestras de ceniza estudiadas, las mezclas tenían una relación agua/material cementante de 0,75, 1350 gramos de arena estandarizada, 450 gramos de cal para el patrón y para las demás mezclas 150 gramos de cal con 262,5 gramos de la ceniza a evaluar. Entre los primeros parámetros medidos fue la trabajabilidad. El diámetro obtenido en la muestra de mortero de cal fue de 110 mm, para las muestras de RSA1 y RSA2 fue de 102 mm y 107 mm. Por otro lado, RSA3 y RSA4 tuvieron una trabajabilidad de 110 mm y 112 mm respectivamente y muestra un pequeño incremento al compararlo con la mezcla patrón.



Por último, moldearon cubos de mortero de 50 mm de lado para verificar la influencia de los distintos tratamientos de las muestras estudiadas, en las propiedades mecánicas. La prueba de resistencia a la compresión se realizó después del tiempo de curado de 14 días, 28 días y 56 días. A los 14 días, los resultados de resistencia a la compresión de las muestras son menores a las obtenidas en el patrón, pero al aumentar la edad de curado hasta los 28 días empiezan a superar los resultados del mortero de cal; así, por ejemplo, la muestra de RS4 supera la resistencia a compresión en un 10% aproximadamente al patrón. Se ha comprobado, por lo tanto, que con una combustión y molienda adecuada del material la ceniza estudiada tiene propiedades puzolánicas.

3.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Deja, A. Uliasz-Bochenczyk, and E. Mokrzycki, "CO₂ emissions from Polish cement industry," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 4, no. 4, pp. 583–588, 2010.
- [2] A. Hasanbeigi, C. Menke, and L. Price, "The CO₂ abatement cost curve for the Thailand cement industry," *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 15, pp. 1509–1518, 2010.
- [3] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, and E. Gartner, "Cement and Carbon Emissions," pp. 1–15, 2008.
- [4] V. Malhotra, "Role of supplementary cementing materials in reducing greenhouse gas emissions," *Concr. Technol. a Sustain. Dev. 21st century*, pp. 226–235, 2000.
- [5] J. O. Titiloye, M. S. A. Bakar, and T. E. Odetoeye, "Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa," *Ind. Crops Prod.*, vol. 47, pp. 199–203, 2013.
- [6] CEMBUREAU, "Activity Report," 2014.
- [7] T. Armstrong, "An overview of global cement sector trends. Insights from the Global Cement Report 10th Edition," *XXX Tech. Congr. FICEM-APCAC*, pp. 2–26, 2013.
- [8] UNE - EN 197 -1, "Cemento Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes," *AENOR*, p. 40, 2011.
- [9] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, and H. Bolio, "Sustainable cement production-present and future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, pp. 642–650, 2011.
- [10] WBCSD, "Cement Technology Roadmap," 2009.
- [11] R. Siddique and M. Khan, "Supplementary cementing materials," 2011.
- [12] R. Dachowski and P. Kostrzewa, "The Use of Waste Materials in the Construction Industry," *Procedia Eng.*, vol. 161, pp. 754–758, 2016.
- [13] 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," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 56, pp. 59–72, 2015.
- [14] 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," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 374–382, 2015.
- [15] M. A. A. Abd Elaty and M. F. Ghazy, "Performance of Portland cement mixes containing silica fume and mixed with lime-water," *HBRC J.*, vol. 10, no. 3, p. 247257, 2014.
- [16] M. Radlinski and J. Olek, "Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing Portland cement, fly ash and silica fume," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 4, pp. 451–459, 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," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 7, pp. 1045–1051, 2002.
- [18] J. Roselló, L. Soriano, M. P. Santamarina, J. L. Akasaki, J. Monzó, and J. Payá, "Rice straw ash A potential pozzolanic supplementary material for cementing systems," *Ind. Crops Prod.*, vol. 103, pp. 39–50, 2017.



- [19] B. King, *Alternative Construction: Contemporary Natural Building Methods*. 2000.
- [20] P. D. E. Luxan, C. Qu, I. S. D. E. Rojas, and C. Qu, "Estudio de la aptitud de un material como adición activa al cemento," *Materiales de Construcción*, vol. 35, p. 11, 1985.
- [21] E. Aprianti, P. Shafigh, S. Bahri, and J. N. Farahani, "Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes - A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 74, pp. 176–187, 2015.
- [22] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, "An overview of the composition and application of biomass ash," *Potencial Util. Technol. Ecol. advantages challenges*, vol. 105, pp. 19–39, 2013.
- [23] P. . Mehta, "Pozzolanic and Cemenetitious Byproducts as Mineral Admixtures for Concrete," *Am. Concr. Inst.*, no. 79, p. 46, 1983.
- [24] J. Benstedand and J. Munn, "Study of pozzolanic properties of wheat straw ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, p. 1507, 2000.
- [25] N. M. Al-Akhras and B. A. Abu-Alfoul, "Effect of wheat straw ash on mechanical properties of autoclaved mortar," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, p. 859, 2002.
- [26] H. Binici, F. Yucegok, O. Aksogan, and H. Kaplan, "Effect of corncob, wheat straw, and plane leaf ashes as mineral admixtures on concrete durability," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 20, p. 478, 2008.
- [27] A. Salesand and L. Sofia, "Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement," *Waste Manag.*, vol. 30, p. 1114, 2010.
- [28] C. 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 Simp. Aprovech. residuos agro-industriales como fuente Sosten. Mater. construcción*, 2010.
- [29] L. M. Ordoñez, "Reutilización de la ceniza de cascara de arroz como material de construcción: valorización y optimización de sus propiedades puzolánicas," 2007.
- [30] M. H. Rashid, "Strength Behavior of Cement Mortar Assimilating Rice Husk Ash," *Int. J. Adv. Agric. Environ. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 288–292, 2016.
- [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," *Constr. Build. Mater.*, vol. 66, no. 66, pp. 645–653, 2014.
- [32] 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," *Cem. Concr. Res.*, vol. 61–62, pp. 20–27, 2014.
- [33] W. Xu, T. Y. Lo, and S. A. Memon, "Microstructure and reactivity of rich husk ash," *Constr. Build. Mater.*, vol. 29, pp. 541–547, 2012.
- [34] P. Chindaprasirt and S. Rukzon, "Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. 1601–1606, 2008.
- [35] Ş. Sargin, M. Saltan, N. Morova, S. Serin, and S. Terzi, "Evaluation of rice husk ash as filler in hot mix asphalt concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 48, pp. 390–397, 2013.
- [36] L. Behak and W. P. Núñez, "Caracterización de un material compuesto por suelo arenoso , ceniza de cáscara de arroz y cal potencialmente útil para su uso en pavimentación Characterization of a material comprised of sandy soil , rice husk ash and potentially useful lime in pavements," vol. 23, pp. 34–41, 2008.



- [37] N. Bouzón Orgeira, "Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la fabricación de geopolímeros," Universitat Politècnica de València, 2015.
- [38] 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," *Mater. Construcción*, vol. 63, no. 311, pp. 361–375, 2013.
- [39] J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu, and G. Zhang, "Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, pp. 108–118, 2013.
- [40] C. 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," in *II Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción Valencia*, 2010.
- [41] N. Bouzón, J. Payá, M. V. Borrachero, L. Soriano, M. Tashima, and J. Monzó, "Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders," *Mater. Lett.*, vol. 115, pp. 72–74, 2014.
- [42] J. F. Martirena Hernández, B. Middendorf, M. Gehrke, and H. Budelmann, "Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: Study of the reaction," *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 1525–1536, 1998.
- [43] K. Ganesan, K. Rajagopal, and K. Thangavel, "Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, no. 6, pp. 515–524, 2007.
- [44] N. B. Singh, V. D. Singh, and S. Rai, "Hydration of bagasse ash-blended Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 9, pp. 1485–1488, 2000.
- [45] N. Chusilp, C. Jaturapitakkul, and K. Kiattikomol, "Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 3352–3358, 2009.
- [46] P. Setayesh Gar, N. Suresh, and V. Bindiganavile, "Sugar cane bagasse ash as a pozzolanic admixture in concrete for resistance to sustained elevated temperatures," *Constr. Build. Mater.*, vol. 84, no. 201, pp. 929–936, 2017.
- [47] R. C. Kanning, K. F. Portella, M. O. G. P. Bragança, M. M. Bonato, and J. C. M. Dos Santos, "Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 54, pp. 460–465, 2014.
- [48] J. Roselló, L. Soriano, M. P. Santamarina, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, and J. Payá, "Microscopy Characterization of Silica-Rich Agrowastes to be used in Cement Binders: Bamboo and Sugarcane Leaves," *Microsc. Microanal.*, vol. 21, no. 5, pp. 1314–1326, 2015.
- [49] J. C. B. de Moraes *et al.*, "Possibilities of Reusing Sugar Cane Straw Ash in the Production of Alternative Binders," *Key Eng. Mater.*, vol. 668, pp. 304–311, 2015.
- [50] M. Bonilla, M. V. Borrachero, J. M. Monzó, J. L. Akasaki, D. Ma-Tay, and J. Payá, "Study of Pozzolanic Properties of Two Sugarcane Bagasse Ash Samples from Honduras," *Key Eng. Mater.*, vol. 668, pp. 357–366, 2015.
- [51] J. C. B. Moraes *et al.*, "Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 94, pp. 670–677, 2015.
- [52] C. Cobreros *et al.*, "Barley straw ash: Pozzolanic activity and comparison with other natural and artificial pozzolans from México," *BioResources*, vol. 10, no. 2, pp. 3757–3774, 2015.



- [53] S. Munshi and R. P. Sharma, "Sulfate and carbonation reactivity in cement mortar incorporate with rice straw ash," *Res. J. Chem. Environ.*, vol. 21, no. 42, 2017.
- [54] J. F. Ma and N. Yamaji, "Silicon uptaken and accumulation in higher plants," *Trends Plant Sci.*, vol. 11, pp. 392–397, 2006.
- [55] C. Yong Sung, H. Man Lee, Y. Ik Kim, K. Tae Kim, D. Seuk Seo, and K. Sung Nam, "Engineering Properties of Concrete with Rice Straw Ash," *J. Agric. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 285–292, 1998.
- [56] S. Munshi, G. Dey, and R. Prasad Sharma, "Use of Rice Straw Ash as Pozzolanic Material in Cement Mortar," *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 603–606, 2013.
- [57] S. Munshi and R. P. Sharma, "Experimental Investigation on Strength and Water Permeability of Mortar Incorporate with Rice Straw Ash," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2016, 2016.
- [58] A. Pandey and B. Kumar, "Analysis of Rice Straw Ash for Part Replacement of OPC in Pavement Quality Concrete," *Proc. 13th Res. World Int. Conf.*, no. March, pp. 4–7, 2016.
- [59] S. Munshi and R. P. Sharma, "Investigation on the pozzolanic properties of rice straw ash prepared at different temperatures," *Mater. Express*, vol. 8, no. 2, pp. 157–164, 2018.
- [60] IS:1727-1967, "Methods of Tester for Pozzolanic Materials," *Indian Stand.*, 1967.



CAPÍTULO IV METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente la metodología utilizada durante el trabajo experimental. Se describe en primer lugar las propiedades y características de los materiales usados. A continuación, se especifica los equipos, normas y procedimientos seguidos en los distintos ensayos realizados para poder cumplir con los objetivos propuestos.

4.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES

4.1.1. CEMENTO PORTLAND

En los estudios tanto de resistencias mecánicas como de microestructura se empleó cemento Portland para analizar las propiedades puzolánicas de la ceniza de paja de arroz. El tipo de cemento empleado es un cemento tipo: CEM I-52,5R, suministrado por Lafarge – España. Su clasificación corresponde según la normativa *UNE-EN 197-1*[1] y su composición química se detalla en la *Tabla 4.1.* obtenida por fluorescencia de rayos X.

	% SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P.F.
CEM I-52,5R	20,80	3,60	4,80	65,60	1,20	1,70	1	0,07	2,02

Tabla 4. 1. Composición química del cemento Portland usado como patrón. CEM I-52.5 R [1]

P.F: Pérdida al fuego 950°C

4.1.2. ARENA

En la elaboración de los morteros se utilizó una arena de origen silíceo, *CEN STANDARD SAND* las características de esta arena son muy similares a la arena normalizada *CEN EN 196-1* citada en la *UNE-EN 196-1.*

La arena utilizada presenta un porcentaje de humedad inferior al 0,1% y su distribución granulométrica es equivalente al especificado en la normativa, la arena esta envasada en bolsas de polietileno que contiene cada 1 350 ± 5 g. Cumplen con la norma *UNE- EN 196-1.[2].*

4.1.3. AGUA DE AMASADO

El agua de amasado utilizada en la preparación de los morteros producidos, proviene de la red de distribución de agua potable de la Universidad Politécnica de Valencia – UPV, España.

Para el estudio de pastas de cal y cemento Portland y sus respectivas evaluaciones de análisis de termogravimetría y reactividad de los materiales puzolánicos a través de medidas de pH y conductividad eléctrica de suspensiones acuosas, se utilizó agua desionizada al fin de evitar que las medidas se puedan ver distorsionadas por la propia conductividad del agua potable.

4.1.4. CENIZA DE PAJA DE ARROZ



Figura 4. 1. Balas de Paja de arroz acopiadas en las instalaciones de la UPV

Se programó una quema controlada de la paja de arroz para obtener la correspondiente ceniza; dicha quema se procedió a realizarla en unas instalaciones dentro del campus de Vera de la UPV cedidas por la universidad para dicho uso. La paja de arroz se acopio bajo cubierta para evitar los agentes atmosféricos que pudieran contaminarla, también se diseñó y construyó un quemador para la obtención de las cenizas *Figura 4.2.*



Figura 4. 2 Quemador para la obtención de ceniza en las instalaciones de la UPV.

La construcción del quemador se llevó a cabo en las instalaciones de la UPV, con una capacidad aproximada de 3m³ de biomasa. El quemador se compone de bloques de hormigón que forman un anillo, con orificios que se abren entre bloques para suministrar oxígeno a la combustión, una cubierta de lámina de metal compuesta de dos partes está dispuesta para facilitar los humos, evitando a su vez, la salida de partículas de la combustión. A un metro de altura, se colocan dos placas de metal, una para alojar la biomasa y la otra como una puerta, ambas perforadas para permitir la entrada de oxígeno.

La combustión inicial de las balas de paja es rápida y enérgica, con llamaradas de en torno a 3 o 4 metros. En el plazo de 10 minutos, las llamas se reducen notablemente, hasta ser casi imperceptibles, de tal manera que, a las 3 horas de quema. La temperatura aproximada que alcanzó las balas de paja de arroz compactadas durante su combustión fue aproximadamente de 500°C.

Luego de realizar la quema del material, se hizo un acondicionamiento de la ceniza, que constaba en retirar todo el material quemado superficial por contener muchas partes inquemadas. Una vez retirado, se procede a homogenizar y a realizar una molienda del resto de la muestra, para obtener una granulometría óptima para la realización de los ensayos.

4.1.5. HIDRÓXIDO DE CALCIO

En distintos ensayos se utilizó el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 para la preparación de pastas de Cal/Ceniza en diferentes proporciones para determinar la actividad puzolánica de la ceniza en estudio. También, fue utilizado en la preparación de las suspensiones Cal/Ceniza, donde se realizó medidas de conductividad eléctrica y pH en suspensiones acuosas saturadas de hidróxido de calcio.

El hidróxido de calcio Ca(OH)_2 utilizado fue suministrado por PanReac S.A., presentando un grado de pureza superior al 95%.

4.1.6. OTROS REACTIVOS QUÍMICOS

En la *Tabla 4.2.* podemos observar otros reactivos químicos que fueron usados a lo largo de este trabajo.

Reactivo	Fórmula	Casa Comercial	Pureza
Hidróxido de Sodio	NaOH	PanReac S.A.	98%
Hidróxido de Potasio	KOH	PanReac S.A.	85%
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PanReac S.A.	99,995%
Ácido Clorhídrico	HCl	PanReac S.A.	37%
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	PanReac S.A.	96%
Ácido Fluorhídrico	HF	PanReac S.A.	40%
Nitrato de Plata	AgNO_3	PanReac S.A.	
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Guinama	
Naranja de Metilo	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	Sigma-Aldrich	
Calcón	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$	Sigma-Aldrich	
Cromato de potasio	K_2CrO_4	Sigma-Aldrich	
Vaselina		PanReac S.A.	

Tabla 4.2. Cuadro resumen de todos los reactivos químicos utilizados en los ensayos.

4.2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este apartado se muestran los equipos y los procedimientos experimentales que fueron utilizados en este trabajo, para determinar el grado de reactividad puzolánica de la ceniza de paja de arroz CPA y su uso como reemplazo en mezclas de cemento Portland.

4.2.1. MOLIENDA DEL MATERIAL

4.2.1.1. USO DE MOLINO DE JARRAS

El molino giratorio de jarras ha sido utilizado para moler la ceniza de paja de arroz obtenida en las instalaciones de la UPV. 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 a moler.

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 4.3*.

En el caso de la CPA de la UPV, se realiza un molido de $\frac{1}{2}$ kg de ceniza con 50 bolas grandes y 60 pequeñas.



Figura 4. 3. Molino de Jarras

4.2.1.2. USO DE MOLINO DE BOLAS

Para los ensayos se realizó una segunda molienda del material para reducir el tamaño de partícula. Se utilizó un molino planetario modelo Gabrielli Mill-2, conformado por un recipiente de cerámica de 1 litro de capacidad, donde se introdujeron bolas de alúmina de 2 cm de diámetro, encargadas de reducir el tamaño del material en un tiempo establecido.

Para este material en particular se utilizaron 80 bolas de alúmina en el molino, y 100 gramos de ceniza.



Figura 4. 4. Molino de bolas utilizado para realizar la segunda molienda de CPA.

4.2.2. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER (ADL)

Es una técnica empleada para la determinación de la distribución del tamaño de partículas de un material. La técnica consiste en que cuando un frente de luz monocromática incide sobre la partícula de la muestra 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, si todas las partículas son de tamaño único, se formará una figura de difracción que sigue la Ley de AIRY. Cuando las partículas tienen tamaños diferentes, la figura de difracción obtenida se basa en una superposición de imágenes de AIRY, cada una de las cuales corresponde a un diámetro de partícula distinto obteniéndose así, la distribución del tamaño de partículas del material[3].

En la determinación de la distribución del tamaño de partículas fue utilizado el equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments (Figura 4.5). 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. El equipo utilizado permite realizar medidas solamente en vía húmeda. El disolvente utilizado fue el agua desionizada. Además, el equipo cuenta con una fuente de ultrasonidos que puede ser utilizado para ayudar a dispersar las muestras.

Además de suministrar 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% en volumen de las partículas, respectivamente, se encuentran por debajo del tamaño indicado.



Figura 4. 5. El equipo para realizar el análisis de Partículas por Difracción de Rayos Láser.

4.2.3. DETERMINACIÓN DE CLORUROS

Debido al origen del material cabe la posibilidad de que la ceniza contenga cloruros por lo que se procedió a verificar su presencia en la ceniza. El procedimiento seguido se detalla a continuación:

Se pesa 1 g de muestra de la ceniza de paja de arroz y se coloca en un vaso de precipitado de 100 ml. Se añaden con la probeta 50 ml de agua desionizada y se agita durante 5 minutos en un agitador magnético. A continuación, se pone a ebullición en un mechero Bunsen, tapando con un vidrio de reloj la boca del vaso de precipitados durante 15 min.

Se prepara un filtro de pliegues y la mezcla se filtra (dejar que se enfríe un poco). Se lava el vaso con agua desionizada caliente en pequeñas porciones, un par de veces y luego el filtro otras dos veces. El filtrado se introduce en un matraz aforado de 100 ml y se afora a ese volumen.

De esta disolución preparada se pipetea 5 ml y se colocan en un Erlenmeyer, añadiendo 5 gotas de K_2CrO_4 (color amarillo), que actúa como indicador. Por otra parte, la bureta color topacio se rellena correctamente de $AgNO_3$ y se valora hasta el cambio de color a anaranjado. En función de la concentración de cloruros presente en la muestra se han realizado varias valoraciones usando concentraciones de $AgNO_3$ 0,0025M ó 0,05M. Las valoraciones se realizan por duplicado.

Cálculos:
$$[Cl^-]mg/L = \frac{V_{Ag} * M_{Ag} * 1000 * 35.45}{V_{dis} (5ml)}$$

$$\% Cl/g muestra = [Cl^-]/100$$

4.2.4. LAVADO DE CLORUROS

Para el lavado de cloruros de la muestra se usó un embudo, un papel filtro de pliegues y un vaso de precipitados. Se lavó la ceniza de paja de arroz con agua desionizada caliente las veces necesarias hasta confirmar con el ensayo de nitrato de plata, que queda exenta de cloruros, en caso de que el ensayo de nitrato de plata sea indeterminado se procede a verificar la conductividad del agua filtrada.



Figura 4. 6. Lavado de muestras de CPA.

4.2.5. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Las técnicas basadas en la utilización de los rayos-X constituyen un grupo especialmente importante, tanto en la variedad de la información que proporcionan es muy útil para detectar, de forma mucho más rápida, la composición atómica o elemental de un material, tanto cualitativa como cuantitativamente.

El fundamento de las técnicas espectrométricas radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y posibles transiciones entre ellos. La medida de la energía de la radiación electromagnética absorbida o emitida en estas transiciones es la base de estas técnicas.

Un equipo de fluorescencia de rayos X está formado por una fuente de excitación, generalmente un tubo de rayos X, que hace llegar a la muestra un haz primario de Rayos X.

Este haz provoca que los átomos de la muestra, como consecuencia de irradiación, creen huecos de electrones en sus orbitales, convirtiendo el átomo en un ion. Para que el átomo sea más estable, los electrones de orbitales exteriores migran hacia los interiores, produciéndose durante la transición una emisión de energía o fotones secundarios de rayos X a este fenómeno se le conoce como fluorescencia.

Las longitudes de onda de estas fluorescencias son características de cada elemento y su intensidad es proporcional a la concentración de elemento de la muestra. La medida de las intensidades detectadas por el analizador es transformada en concentraciones a través del empleo de curvas de calibrado.

El equipo utilizado es un espectrómetro secuencial de rayos X, modelo PHILIPS MAGIX PRO 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.

4.2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es bastante útil para identificar la mineralogía de los materiales puesto que cada sustancia cristalina genera una única figura de difracción. El ensayo consiste en medir la desviación que sufre un haz primario o monocromático de rayos X cuando incide sobre una muestra sólida o en forma de polvo.

Los materiales puzolánicos son más reactivos cuando su naturaleza es básicamente amorfa, por lo tanto, es importante conocer la caracterización de la ceniza de paja para conocer su posible reactividad como puzolana.

Básicamente la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la muestra 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 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. [4]

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 Bruker AXS D8 Advance (Figura 4.7). Se ha utilizado la radiación $K\alpha$ de Cu y monocromador secundario (filtro de Níquel) que elimina la radiación $K\beta$ 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.

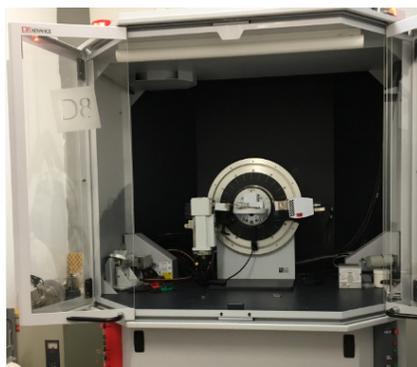


Figura 4. 7. Equipo de Difracción de rayos X.

4.2.7. DETERMINACIÓN DEL RESIDUO INSOLUBLE (RI)

El residuo insoluble nos indica la proporción de la sílice y la alúmina totales de un material, en nuestro caso la proporción de ambos óxidos que contiene la ceniza de paja de arroz. El procedimiento pormenorizado se detalla a continuación:

En primer lugar, se pesa 1 gramo de ceniza de paja de arroz 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 y libre de cenizas. Se lava el precipitado repetidas veces con agua desionizada caliente hasta que el filtrado este exento de cloruros. Esto se comprueba recogiendo unas gotas del mismo en un tubo de ensayo y se añaden 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 lavado con agua caliente desionizada hasta la eliminación de los cloruros.

A continuación, se dobla cuidadosamente el papel 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 quemado.

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 [5].

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

4.2.8. DETERMINACIÓN DE LA SILICE TOTAL

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 y el obtenido con esta segunda calcinación [5].

4.2.9. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN SÍLICE AMORFA O REACTIVA

Para determinar el contenido en sílice amorfa o reactiva, se necesita un gramo de ceniza de paja de arroz y se repite el proceso descrito en el punto 4.2.7. hasta la parte de dejar exento de cloruros la muestra.

Se prepara el equipamiento necesario para realizar un reflujo, y se vierten 100 ml de KOH 4M en el interior de un matraz esférico. Cuando comienza la ebullición, se introduce en el matraz el papel filtro con el precipitado y se mantiene en ebullición durante 3 minutos, tras lo cual se retira el matraz de la manta calefactora y se deja enfriar, aproximadamente, 10 minutos en el interior de la 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 100 ml 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 apartado 4.2.7.

Tras esta etapa, se efectúa el tratamiento del residuo con Ácido Fluorhídrico HF, también descrito en el apartado 4.2.8.

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 paja de arroz [5].

$$\text{Sílice Amorfa o Reactiva (g)} = \text{Sílice Total} - \text{Sílice Cristalina}$$

4.2.10. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y PH

Las medidas de pH y conductividad eléctrica consisten en la monitorización de suspensiones acuosas Cal/CPA en distintas proporciones a una determinada temperatura y a lo largo de 7 días, para evaluar la reactividad puzolánica de la ceniza de paja de arroz.

Esta metodología fue presentada en 2012 en la tesis Doctoral de *Mauro Tashima* [6] y ha sido publicada en la revista materiales de construcción [7]. Básicamente, se fundamenta en que, a partir de un cierto tiempo de reacción, se puede apreciar una reducción en los valores de conductividad eléctrica y de pH, indicando el desarrollo de la reacción puzolánica del material estudiado y que produce la insaturación de la disolución respecto al hidróxido de calcio.

La disminución en estos valores se debe a la reacción entre los iones Ca^{+2} y OH^- con las partículas del material puzolánico, para formar compuestos cementantes. La presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido sin disolver hace que se mantengan más o menos constantes las concentraciones de este compuesto sólido en la suspensión (saturación), y que a medida que se consuman los iones en la disolución, se irá produciendo una mayor solubilización del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en forma de sólido.

El proceso continúa hasta que se consuma todo el sólido, momento a partir del cual se podrá advertir un descenso significativo de los valores de pH y conductividad, puesto que el sistema estará insaturado con respecto a hidróxido de calcio.

Para la aplicación de este método se prepararon distintas proporciones, en masa, de Cal/ CPA teniendo en cuenta que la masa total de sólido siempre fuera igual a 1,0 g. Para preparar las suspensiones, se utilizó 50 ml de agua desionizada que se añadieron a un matraz Erlenmeyer de 100 ml, el cual se cierra herméticamente y se coloca en el baño termostático para que el agua alcance la temperatura de ensayo seleccionada.

A continuación, se añade el hidróxido de calcio para que éste se disuelva hasta que alcance la saturación. En este momento se toma el valor de conductividad y del pH para tener un control de la suspensión saturada en hidróxido cálcico y posteriormente se añade el material a estudiar. A partir de este momento comienza la toma de datos durante 7 días aproximadamente cada 24 horas para observar el avance de la reacción puzolánica.

En este trabajo de investigación se ha propuesto utilizar una temperatura de 60°C, y durante todo el tiempo que dura el ensayo, las suspensiones se encuentran en agitación continua para facilitar los procesos de la reacción puzolánica.

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 4.8.* se muestran los equipos utilizados para medir pH y conductividad eléctrica.



Figura 4. 8. Equipos utilizados. Izquierda : pHmetro y conductímetro , Derecha: Bañera térmica.

4.2.11. ENSAYO DE FRATTINI

El ensayo de Puzolanicidad acorde a Frattini se realizó conforme a la norma *UNE EN 196-5 [8]*. La puzolanicidad se determina por comparación de la concentración del ion calcio, expresado como hidróxido de calcio, en la disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado, tras un periodo de tiempo fijo, con la cantidad de ion calcio capaz de saturar una disolución de la misma alcalinidad. El cemento se considera que cumple el ensayo, es decir, da un resultado positivo, si la concentración de ion calcio en la disolución es menor que la concentración de saturación.

Experimentalmente se ha comprobado que, una mezcla de 20 g de cemento y 100 ml de agua a la temperatura de 40 °C, alcanza el equilibrio después de un período de entre 8 días y 15 días. Si el cemento cumple el ensayo a los 8 días no es necesario continuar a 15 días. El procedimiento normado se cita a continuación:

Se vierten en un recipiente de polietileno 100 ml de agua recién hervida medidos con pipeta; se pasa al compartimento termostático hasta que se alcance el equilibrio térmico *Figura 4.9*. Una vez alcanzado se pesan (20,00 ± 0,01) g del cemento que se va a ensayar y se pasan al recipiente de polietileno y se cierra el recipiente herméticamente.



Figura 4. 9. Izquierda: Compartimento Termostático, Derecha: Equipo de filtrado al vacío

Transcurrido un período de 8 días o de 15 días en el compartimento termostático, se saca el recipiente del compartimento termostático y se procede al filtrado de la disolución a vacío y se deja enfriar el filtrado a la temperatura ambiente.

Se miden con pipeta 50 ml de la disolución y se pasan a un vaso de 250 ml. Se añaden cinco gotas del indicador naranja de metilo y se determina la alcalinidad total de la disolución con ácido clorhídrico diluido 0,1 mol/l. El punto final de la valoración se corresponde con el cambio de color de amarillo a naranja. Usando la disolución ya valorada, se ajusta el pH a (12,5 ± 0,2) con una disolución de hidróxido de sodio, utilizando el pH-metro. Seguidamente se añade el indicador calcón, y se valora con la disolución de EDTA 0,03 mol/l, determinando el punto final por el cambio de color de a azul. *Figura 4.10*.

Una vez calculadas las concentraciones de iones hidroxilo y de ion calcio (expresado como óxido de calcio), se representan en el diagrama de la *Figura 4.11*, cuya línea muestra la concentración de saturación en ion calcio de la disolución en función de la concentración de iones hidroxilo a 40 °C. Las muestras cumplen el ensayo de puzolanicidad cuando el punto representado se sitúa por debajo de la curva de saturación. (*Figura 4.11*)



Figura 4. 10. Valoración de disoluciones

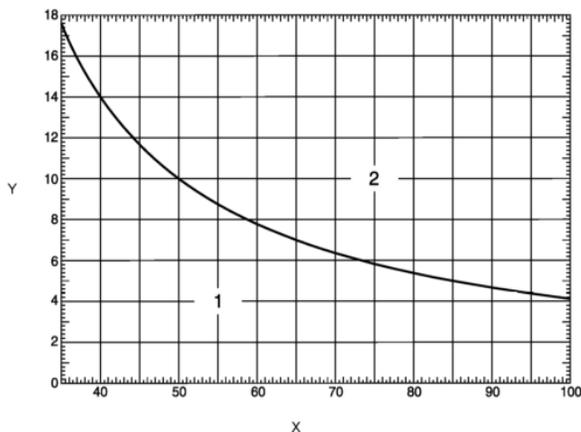


Figura 4. 11. Diagrama Eje X Concentración de iones hidroxilo, mmol/l; Eje Y Concentración de iones calcio (expresado como óxido de calcio), mmol/l

4.2.12. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En el trabajo de investigación se utilizaron varias técnicas para la determinación de la actividad puzolánica de la ceniza de paja de arroz, entre ellas el análisis termogravimétrico.

Los análisis termogravimétricos se basan en la variación de la masa de un material al variar la temperatura, bajo una atmosfera controlada. Se representa gráficamente con la variación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los cambios que se han estudiado al calentar las pastas de cemento con y sin sustitución de puzolana, así como en las pastas de cal /puzolana, se pueden resumir en el efecto de la pérdida de masa debida a reacciones de deshidratación de los compuestos formados.

En la representación gráfica, la curva TG presenta la variación de masa de la muestra en función de la temperatura, de modo que pueden ser producidas tanto pérdidas como ganancias de masa. Por otro lado, la curva derivada termogravimétrica (DTG) muestra información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de masa en especial cuando las pérdidas son muy pequeñas o también cuando existen procesos químicos con temperaturas muy próximas entre sí.

El equipo que se ha utilizado en este trabajo es un módulo TGA 850 Mettler-Toledo *Figura 4.12.*, que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (DTA). El equipo 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 ultra microbalanza tiene una resolución de $0,1 \mu\text{g}$.



Figura 4. 12. Equipo para TGA 850 Mettler-Toledo

Para ser analizadas las muestras hasta 600°C, se colocaban dentro de crisoles de aluminio de 100 μ L, estos crisoles tienen tapa sellable que posee un micro-orificio que genera la atmósfera autogenerada, para que la muestra permanezca 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 los picos hacia temperaturas superiores.

Para identificar y cuantificar los procesos de deshidratación de los conglomerantes, el ensayo fue realizado en un intervalo de temperatura entre 35°C y 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (flujo de 75mL/min).

Antes de ser ensayadas, las muestras deben de ser molidas en un mortero de ágata con acetona, con el objetivo de detener los procesos de hidratación de la pasta elaborada. Seguidamente, se filtra la muestra con el auxilio de una bomba de vacío, y se lleva la muestra a estufa durante 40min a 60°C. Para finalizar la etapa de preparación de las muestras, se tamiza la muestra en un tamiz de 125 μ m. El material pasante es la muestra que se utiliza en el análisis termogravimétrico.

4.2.13. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE CAMPO (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido de campo (FESEM) es una técnica instrumental que está siendo ampliamente aplicada en el ámbito de la química y ciencia de los materiales. Para el caso de los materiales de construcción, esta técnica ayuda a caracterizar la naturaleza física y química de la superficie de los sólidos, así como visualizar posibles formaciones de estructuras cristalinas debido a las reacciones que pueden ocurrir en los procesos de hidratación de los conglomerantes.

En esta investigación se ha empleado para caracterizar muestras de ceniza de paja de arroz y de la matriz formada en las pastas elaboradas con distintas proporciones de sustitución de cemento Portland por CPA.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es 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.

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. 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, (0.02 - 5 kV); 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. 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. El equipo utilizado es el modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS OXFORD INSTRUMENTS

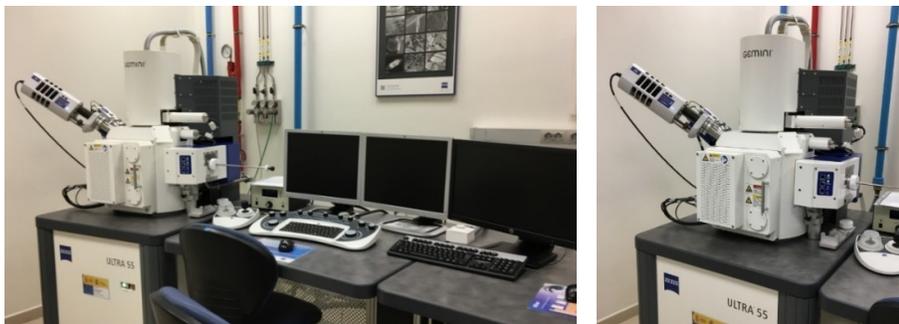


Figura 4. 13. Equipo OXFORD INSTRUMENTS modelo Link-Isis.

4.2.14. PREPARACIÓN DE LOS MORTEROS

Para la elaboración de los morteros de cemento Portland se preparó acorde a las indicaciones de la UNE-EN 196-1[2]. En la cual, se detalla todo el procedimiento a seguir, equipos necesarios y dosificación de los materiales utilizados.

El desmoldeo de las probetas se realizaba 24 horas después de la preparación de los morteros, siendo a continuación, inmersas en agua saturada con hidróxido de calcio y almacenadas en cámara húmeda a 20°C hasta la edad de ensayo.

4.2.15. MEDIDAS DE RESISTENCIAS MECÁNICAS

La evaluación de resistencias mecánicas de morteros se realizó mediante probetas prismáticas de dimensiones de 40x40x160 mm de acuerdo con lo establecido en la UNE-EN 196-1 [2].

Se evaluó resistencia a la flexión y resistencia a la compresión; para cada edad de rotura fueron ensayadas 3 probetas, a partir de estos datos fue calculado el promedio de dichos valores y el error es representado por la desviación estándar. En la *Figura 4.14* se muestran los equipos utilizados para la realización de los ensayos de resistencia a flexión y compresión de morteros.



Figura 4. 14 Prensas utilizadas para ensayos de flexión (Izquierda) y compresión (Derecha) de morteros

4.3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

En este apartado se muestra el programa experimental desarrollado durante la realización de este trabajo final de máster, que nos llevarán a cumplir los objetivos planteados en el *Capítulo II*.

Se efectuó un acondicionamiento del material a estudiar, con otra molienda para mejorar la granulometría y poder así evaluar sus propiedades mediante los ensayos mencionados en los apartados anteriores.

Primero se caracterizó el material mediante distintos ensayos tal como, análisis granulométrico mencionado en el apartado 4.2.2, o determinación de cloruros en el apartado 4.2.3. Una vez obtenidos los resultados se procedió a incluir otra variable en el estudio debido al, por lo que se realizó un lavado de muestras indicado en el apartado 4.2.4.

Se obtuvo dos tipos de muestras de ceniza a evaluar denominadas: ceniza de paja de arroz CPA, a la cual se le realizaron los ensayos en primer lugar y ceniza de paja de arroz lavada CPAL, a la cual, también se la evaluó mediante el siguiente diagrama experimental. *Figura 4.15*.

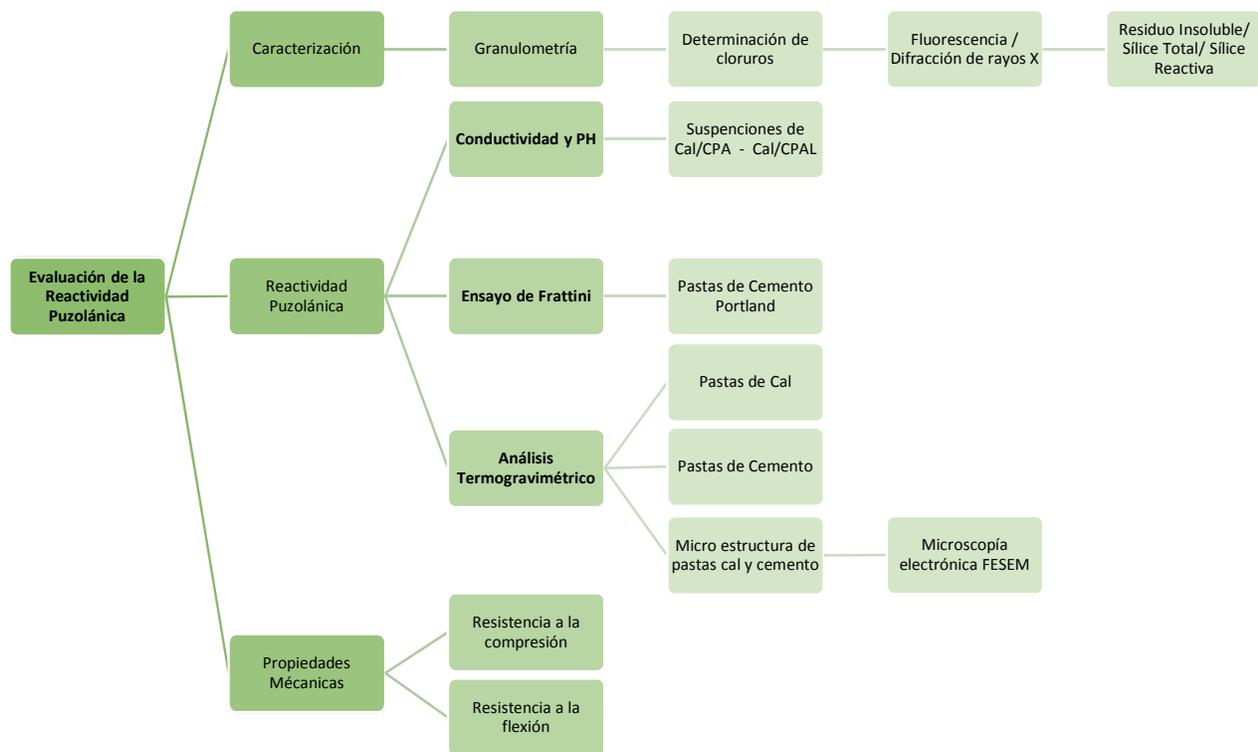


Figura 4. 15. Diagrama esquemático de los estudios realizados a la ceniza de paja de arroz.



4.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNE - EN 197 -1, "Cemento Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes," *AENOR*, p. 40, 2011.
- [2] UNE - EN 196-1, "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencia mecánicas," *AENOR*, p. 36, 2005.
- [3] M. Frias, M. . De Luxan, and M. . Sanchez de Rojas, "Espectrometría de difracción por rayos laser," *Cons. Super. Investig. Cient.*, vol. 38, no. 212, pp. 37–52, 1988.
- [4] N. T. A. Skoog Douglas A., Holler James H., "Principios de Análisis Instrumental," 4 Edición. p. 1028, 1994.
- [5] N. Bouzón Orgeira, "Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la fabricación de geopolímeros," Universitat Politècnica de València, 2015.
- [6] M. M. Tashima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)," Universitat Politècnica de València, 2012.
- [7] M. M. Tashima, L. Soriano, M. V Borrachero, J. L. Akasaki, and J. Paya, "New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by," *Mater. Constr.*, vol. 64, no. 316, pp. 30–32, 2014.
- [8] UNE-EN 196-5, "Métodos de ensayo de cementos Parte 5: Ensayo de puzolanidad para los cementos puzolánicos," *AENOR*, p. 16, 2011.



CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos tanto en caracterización como en la evaluación de la reactividad puzolánica de la ceniza de paja de arroz, así como del estudio de su comportamiento en pastas y morteros con cemento Portland.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CENIZA DE PAJA DE ARROZ

5.1.1. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER (ADL)

El análisis granulométrico por difracción de rayos láser proporciona información sobre la distribución granulométrica del material. Se tomó una muestra de la ceniza que se obtuvo de la combustión de la paja de arroz denominada (CPAo), se realizó la granulometría para saber los valores iniciales del material.

	$d_{\text{medio}}(\mu\text{m})$	$d_{(0.1)}(\mu\text{m})$	$d_{(0.5)}(\mu\text{m})$	$d_{(0.9)}(\mu\text{m})$
CPAo	44,82	11,91	39,41	85,80

Tabla 5. 1. Granulometría inicial de la muestra de CPA

Se realizó la molienda con el molino de jarras descrito en el apartado 4.2.1.1 a distintos tiempos, para averiguar cuál era más efectivo para la molienda (CPAj). En este estudio, el tiempo establecido fue de 15 minutos, para la cantidad de 1kg de CPA.



Figura 5. 1 Ceniza de paja de arroz luego de la molienda con el molino de jarras

Debido a los resultados obtenidos se planificó una segunda molienda con el objetivo de establecer un tiempo de molienda óptimo, en la Tabla 5.2. se puede verificar el tamaño de partícula media para la segunda molienda realizada, para los tiempos de 10 y 20 minutos, en donde prácticamente se consigue un tamaño de partícula similar y se establece que para este trabajo el material tendrá un tiempo de molienda de 10 minutos con el equipo detallado en el apartado 4.2.1.2 a este material se denominó CPAm

Tiempo de molienda	Diámetro promedio de partícula
10 minutos	13,31 μm
20 minutos	12,59 μm

Tabla 5. 2. Diámetro promedio de partículas para 10 y 20 minutos con el molino de bolas.

En la *Tabla 5.3* se recogen los valores de diámetro medio de la muestra y también los percentiles $d_{(0,1)}$, $d_{(0,5)}$ y $d_{(0,9)}$, estos parámetros representan el percentil por el cual, el 10%, 50% y 90% de las partículas (en volumen), respectivamente, se encuentran por debajo del tamaño indicado y son fundamentales a la hora de caracterizar una adición mineral.

	$d_{\text{medio}}(\mu\text{m})$	$d_{(0,1)}(\mu\text{m})$	$d_{(0,5)}(\mu\text{m})$	$d_{(0,9)}(\mu\text{m})$	Partículas < 63 μm (%)
CPAj	46,83	10,26	40,95	91,27	73,41
CPAm	13,31	1,91	9,012	30,61	98,90

Tabla 5. 3. Principales parámetros granulométricos de las muestras con 1 minutos de US.

Se puede observar que la ceniza de paja de arroz que se utilizará a lo largo de este estudio, presenta un diámetro medio de aproximadamente 13 μm . Por otra parte, el 90% de sus partículas están por debajo de 30 μm y el 50% presentan un diámetro inferior a 9 μm .

En la *Figura 5.2* se representa gráficamente la distribución del tamaño de partículas de la ceniza de paja de arroz con la primera molienda (CPAj) y la ceniza de paja de arroz con la segunda molienda (CPAm), encontrándose que las partículas de la ceniza de paja de arroz usadas en la investigación se encuentran en el intervalo entre 0,3 μm y 110 μm .

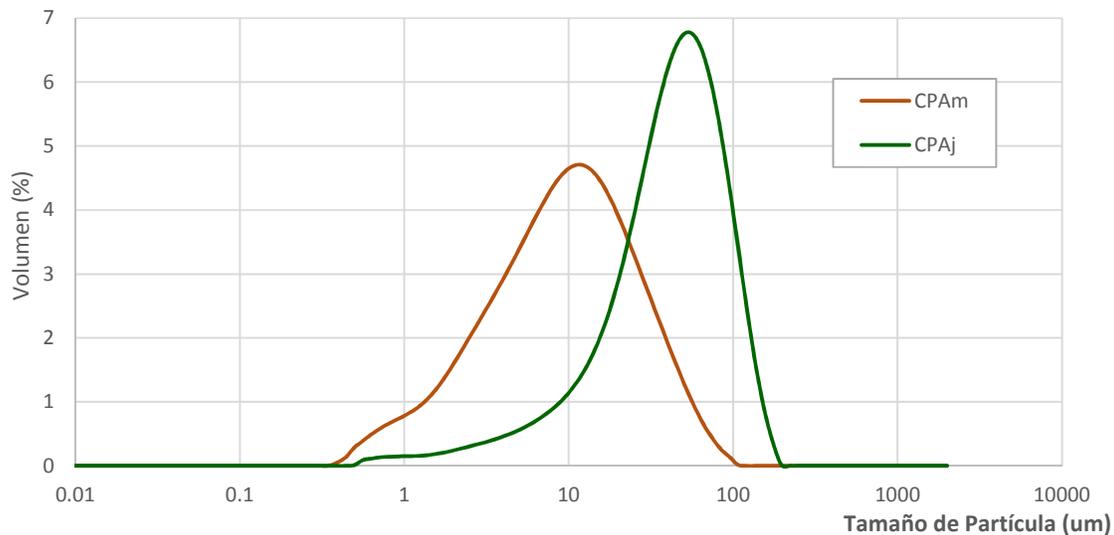


Figura 5. 2 Distribución granulométrica de la Ceniza de paja de arroz.

5.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE CAMPO (FESEM)

Se realizó una microscopía electrónica de barrido SEM detallada en el *apartado 4.2.13.* de la ceniza de paja de arroz luego de la primera molienda (CPA₁) y segunda molienda (CPA₂) y así conocer un poco más sobre la estructura de este material.

5.1.2.1. CENIZA DE PAJA DE ARROZ (CPA₁)

En las siguientes micrografías se observa la morfología de la ceniza de paja de arroz molida en el molino de jarras; cabe recordar que ha sido una molienda parcial donde el tamaño de partícula estaba alrededor de 40 micras.

Se demuestra que la molienda ha sido parcial porque tal y como se observa desde la *Figura 5.3* hasta la *Figura 5.9* somos capaces de observar la estructura de la paja quemada. Así, en la *figura 5.3* se puede observar la presencia tanto de fitolitos como de unas estructuras más redondeadas. En la *Figura 5.4* se muestra una ampliación de dichos fitolitos.

Los fitolitos son depósitos sólidos donde el principal componente es el óxido de silicio, y su estructura puede ser de distintos tipos dependiendo de la planta. La forma de los fitolitos mostrados en la *Figura 5.4* son más redondeados y están como sinterizados, mientras que los representados en la *Figura 5.6* tiene forma de trébol.

Fitolito

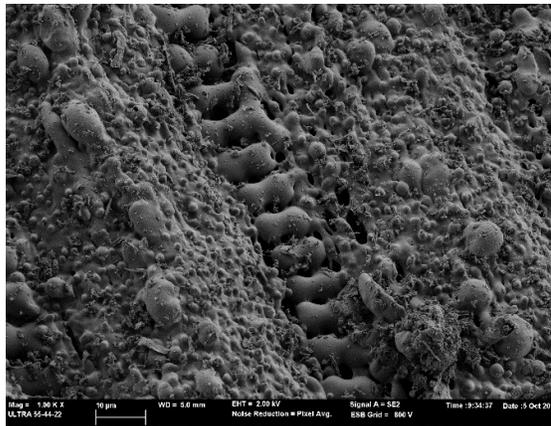


Figura 5. 3. Mag = 1.00 KX 10 µm

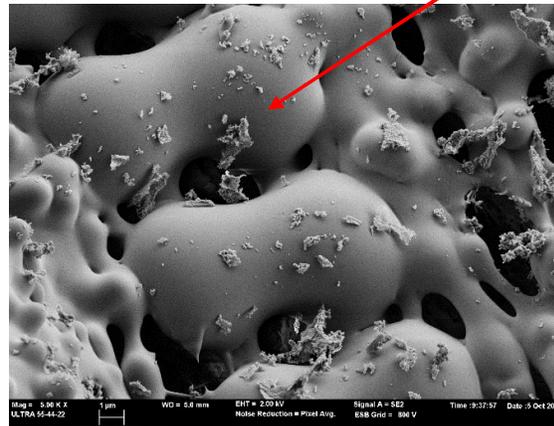


Figura 5. 4. Mag = 5.00 KX 1 µm

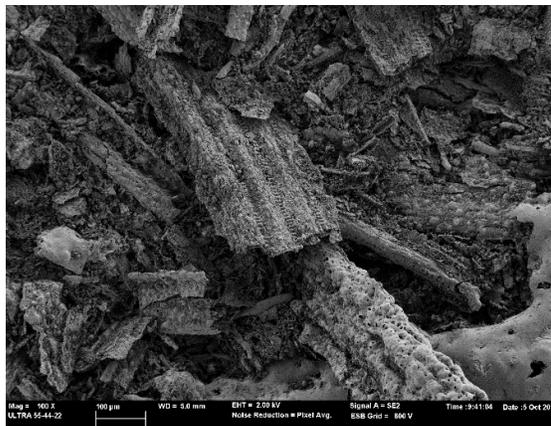


Figura 5. 5. Mag = 100 X 100 µm

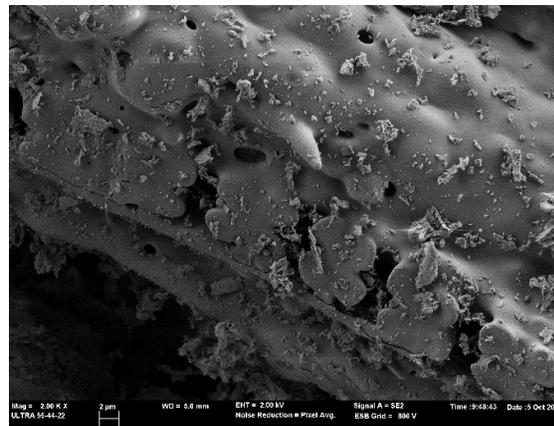


Figura 5. 6. Mag = 2.00 KX 2 µm

En la *Figura 5.5* se puede apreciar que hay ciertos elementos que no se quemaron en la combustión y que a pesar de la molienda permanecieron intactos.

En la *Figura 5.7* se observa una parte de la ceniza quemada con zonas más redondeadas lo que sugiere una mayor temperatura de la quema; esto es normal puesto que la temperatura alcanzada en el quemador seguramente no puede ser del todo homogénea y algunas partículas han quedado expuestas a elevadas temperaturas. En la *Figura 5.8* se observa la estructura de las paredes de la paja inquemada.

Por último, en la *Figura 5.9* se observa una partícula de paja inquemada con las estructuras redondeadas que ya se observaron en la micrografía representada en la *Figura 5.3*.

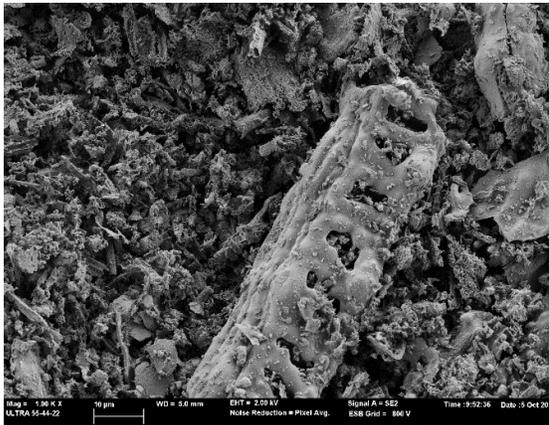


Figura 5.7. Mag = 1.00 KX 10µm

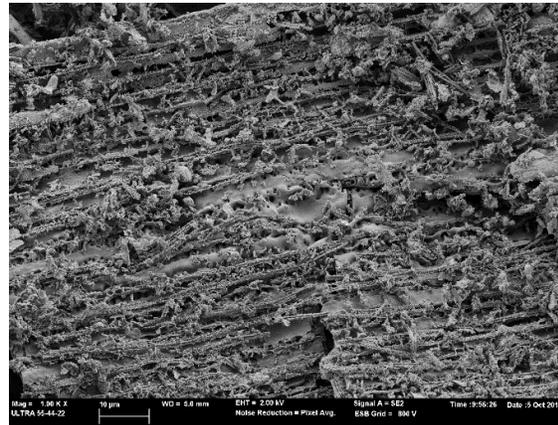


Figura 5.8. Mag = 1.00 KX 10µm

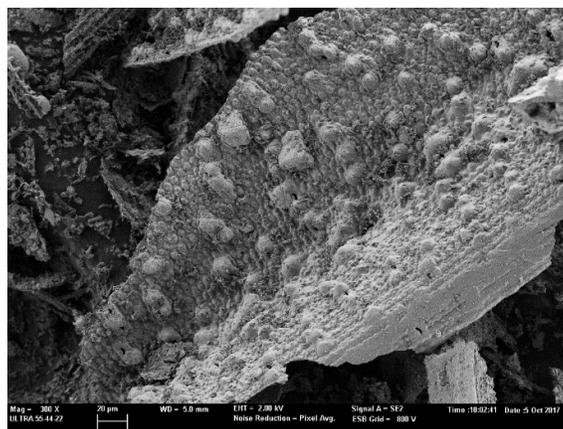


Figura 5.9. Mag = 300 X 20 µm

5.1.2.2. CENIZA DE PAJA DE ARROZ MOLIDA (CPAM)

El proceso de molienda en el molino de bolas es mucho más efectivo, que el que se logra en el molino de jarras y logra deshacer por completo la estructura del material. Como se pueden observar en las micrografías presentadas en las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12 ya no se observa ningún esqueleto procedente de la paja ni ningún fitolito, simplemente se observa un material pulverulento con alguna partícula de mayor tamaño tal y como se observa en la Figura 5.10.

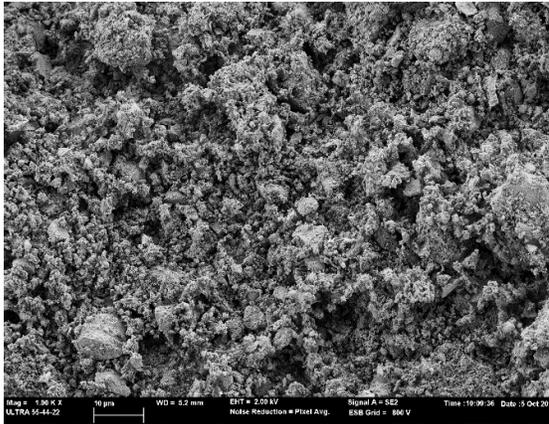


Figura 5. 10. Mag = 1.00 KX 10µm

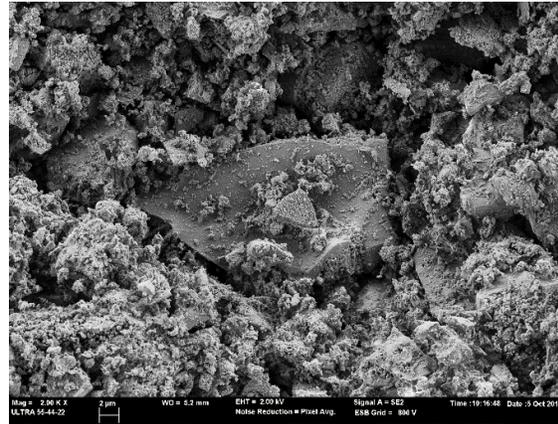


Figura 5. 11. Mag = 2.00 KX 2µm

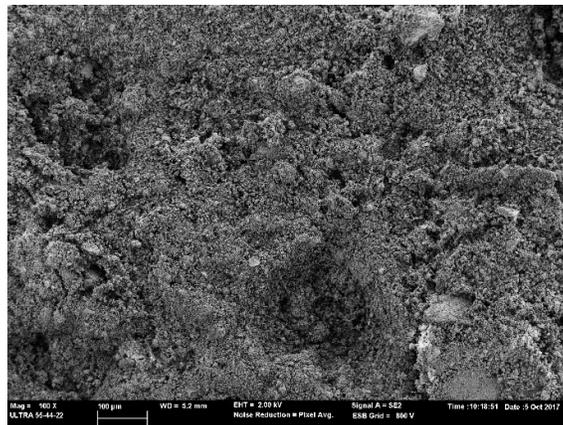


Figura 5. 12. Mag = 100 X 100 µm

5.1.3. 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 siguiente *Tabla 5.4.* se encuentra Composición en porcentaje de óxidos de la ceniza utilizada, medida por fluorescencia de rayos X.

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl ⁻	Otros	P.F.
CPA	52,44	0,47	0,17	8,01	2,71	2,26	12,05	0,89	2,58	3,52	0,29	14,60

Tabla 5. 4. Composición química de la ceniza de paja de arroz en porcentaje de peso.

P.F: Pérdida al fuego 950°C.

La ceniza de paja de arroz presenta, como componente principal, el SiO₂ (52,44%), así como una elevada pérdida al fuego (14,60%). También se pudo apreciar que tiene un alto porcentaje de óxido de potasio (12,05%) y un 3,52% de Cl⁻.

5.1.4. DETERMINACIÓN DE CLORUROS SOLUBLES

Debido a que se plantea utilizar la ceniza de paja de arroz como sustitución parcial de cemento Portland hay que tener en cuenta la procedencia del material y su composición química, en donde se puede observar que tiene un **3,52%** de Cl⁻ (ver *Tabla 5.4*) Es por ello, que se decide realizar un análisis de cloruros solubles ya que en una aplicación futura como sustituto parcial del cemento es un dato relevante a tener en cuenta.

Siguiendo el procedimiento explicado en el *Capítulo 4 apartado 4.2.3.*, se analizaron un conjunto de 6 muestras de ceniza de paja de arroz (CPA), luego de la segunda molienda. Se obtuvieron los siguientes resultados descritos en la *Tabla 5.5.*

$$\text{Cálculos: } [Cl^-] \text{ mg/L} = \frac{V_{Ag} * M_{Ag} * 1000 * 35.45}{V_{dis} (5ml)}$$

$$\% \text{ Cl/g muestra} = [Cl^-] / 100$$

V _{Ag} (ml)	M _{Ag} (molaridad)	V _{dis} (ml)	[Cl ⁻] (mg/L)	%Cl/g muestra
6,80	0,01	5	482,12	4,82
6,65	0,01	5	471,49	4,71
6,50	0,01	5	460,85	4,61
6,75	0,01	5	478,58	4,79
6,50	0,01	5	460,85	4,61
6,90	0,01	5	489,21	4,89
Media Aritmética				4,74
± Desv. estándar				0,11

Tabla 5. 5. Ensayo de cloruros solubles de CPA

La normativa *UNE EN 450-1* [2], nos indica que el contenido de cloruros expresado como Cl^- , no debe superar el 0,10% en masa. Se confirma que el valor obtenido en el ensayo sobrepasa el porcentaje de cloruros por gramos de muestra indicado en la normativa, por lo que se procede a realizar el lavado de muestras descrito en el apartado 4.2.4.

Por consiguiente, se tiene otro tipo de muestra denominada CPAL (ceniza de paja de arroz lavada), analizado de nuevo los cloruros solubles para esta nueva muestra, obtenemos los valores recogidos en la *Tabla 5.6*. La cantidad de cloruros solubles siguen superando los límites establecidos en la normativa, por lo que se propone disponer a futuras investigaciones de otro sistema de lavado de cloruros más eficiente que el utilizado en este trabajo.

<i>VAg (ml)</i>	<i>MAg (molaridad)</i>	<i>Vdis (ml)</i>	<i>[Cl⁻] (mg/L)</i>	<i>%Cl/g muestra</i>
0,40	0,01	5	28,36	0,28
0,30	0,01	5	21,27	0,21
0,40	0,01	5	28,36	0,28
0,30	0,01	5	21,27	0,21
0,35	0,01	5	24,82	0,25
0,35	0,01	5	24,82	0,25
Media Aritmética				0,25
± Desv. estándar				0,03

Tabla 5. 6. Ensayo de cloruros solubles de CPAL

Analizando los resultados obtenidos se puede observar una gran disminución de Cl^- por gramo de muestra, alrededor de **94,76%**. Es un porcentaje importante de disminución, por lo que se decide tener dos tipos de muestra para la evaluación de propiedades puzolánicas denominadas CPA (ceniza de paja de arroz) y CPAL (ceniza de paja de arroz lavada).

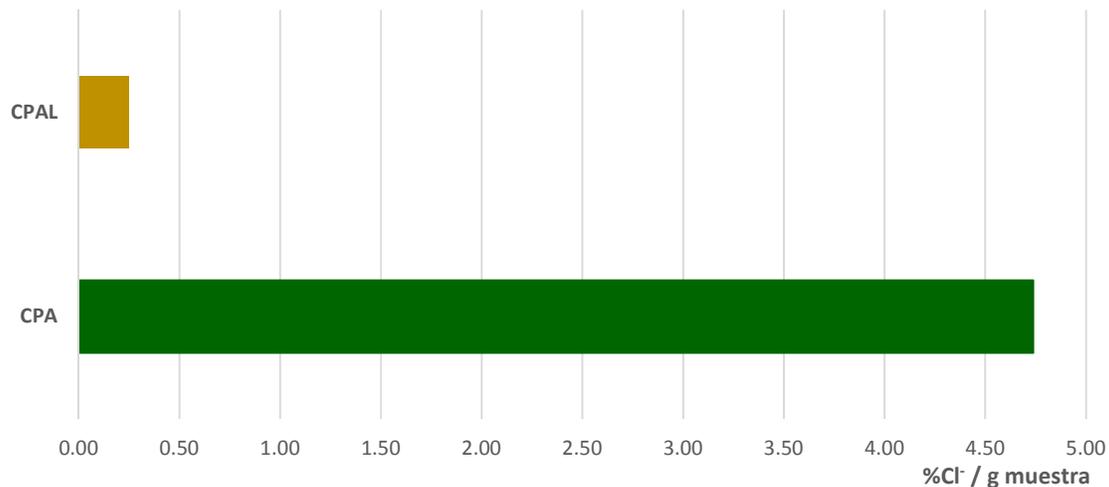


Figura 5. 13. Representación gráfica del contenido en cloruros de las muestras evaluadas en el ensayo de cloruros solubles.

5.1.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La reactividad de los materiales puzolánicos depende en gran medida de la cantidad de material amorfo del mismo. Es por ello que conocer la presencia de materiales cristalinos es interesante para tener una previsión de su posible reactividad. La técnica de difracción de rayos X permite conocer la parte cristalina del material, así como la presencia de material amorfo identificado como la desviación de la línea base entre los 10-40° 2θ.

5.1.5.1. CENIZA DE PAJA DE ARROZ (CPA)

En la *Figura 5.14* se representa el difractograma de la ceniza de paja molida en su estado original. En él se observa la presencia de varios compuestos cristalinos, siendo el compuesto cristalino mayoritario la silvina. Este resultado corrobora la alta presencia de cloruros obtenida en el ensayo de cloruros solubles. También aparecen dos compuestos cristalinos asociados a la sílice, el cuarzo y la cristobalita. El resto de materiales cristalinos secundarios aparecen reflejados en la *Tabla 5.7*, destacando la presencia de arcanita, debido a la presencia de sulfatos y de potasio o calcita que puede deberse a contaminación del suelo.

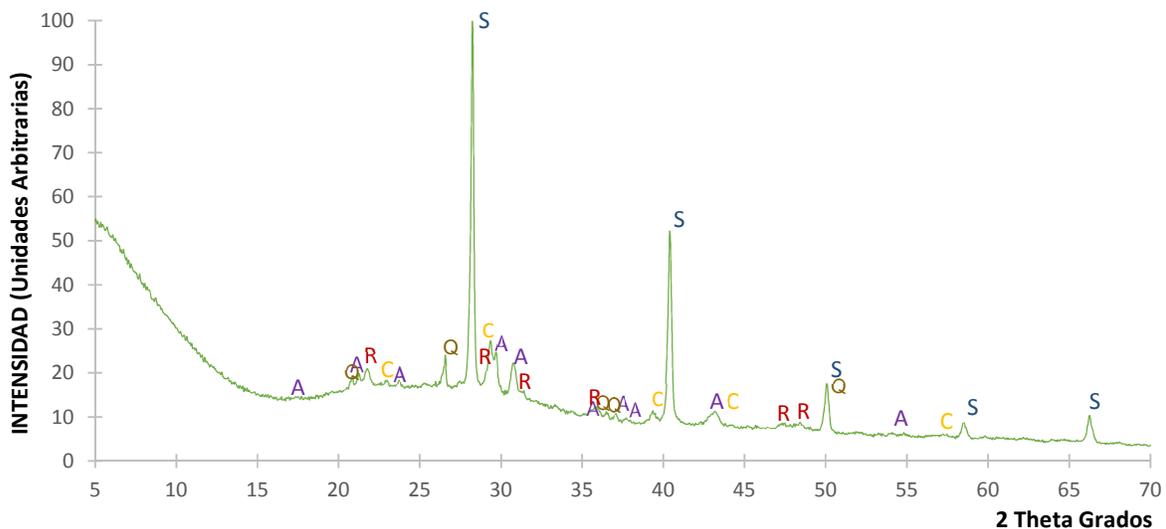


Figura 5. 14. Resultado de Difracción de Rayos X de la muestra de ceniza de paja de arroz CPA.

Clave	Nombre Mineralógico	Fórmula Química	Pdf card	Observaciones
S	Silvina	KCl	411476	Compuesto mayoritario
Q	Cuarzo	SiO ₂	331161	Minoritario (Impurezas del suelo)
R	Cristobalita	SiO ₂	391425	Trazas (Debido a las temperaturas de la quema)
A	Arcanita	K ₂ SO ₄	050613	Secundario
C	Calcita	CaCO ₃	050586	Trazas (Impurezas del suelo)

Desviación de la línea base. Indica presencia de material amorfo.

Tabla 5. 7. Descripción de los compuestos presentes en el resultado de Resultado de Difracción de Rayos X CPA.

5.1.5.2. CENIZA DE PAJA DE ARROZ LAVADA (CPAL)

Como se ha comentado anteriormente se procedió a lavar la muestra para eliminar parte de los cloruros contenidos en la misma. El difractograma de la muestra lavada se representa en la figura 5.16, como se puede observar la representación varía sustancialmente respecto a la muestra sin lavar. Los mayores cambios observados son la desaparición casi por completo del pico de la silvina y el aumento significativo de la desviación de la línea base del difractograma. También aparece un nuevo pico que no se observaba en el caso de la ceniza sin lavar, se trata del pico correspondiente al compuesto denominado Hidroxil apatito clorado y que seguramente también estaría presente en la muestra de la ceniza sin lavar, pero salía enmascarado al ser el pico de la silvina muy intenso.

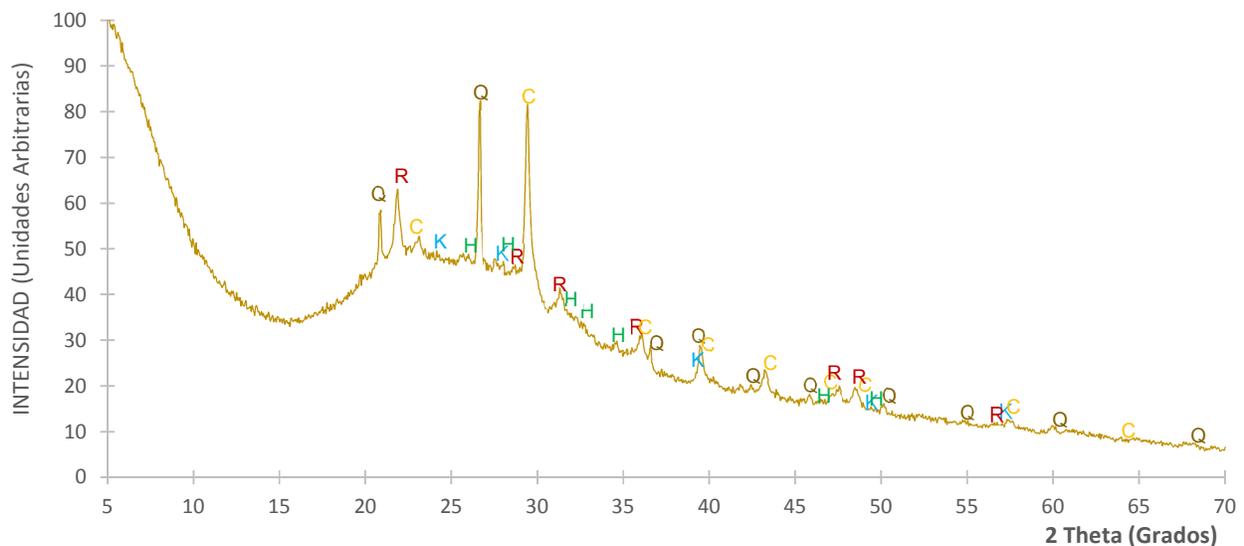


Figura 5. 15. Resultado de Difracción de Rayos X de la muestra de ceniza de paja de arroz lavada CPAL.

Clave	Nombre mineralógico	Fórmula química	Pdf card	Observaciones
Q	Cuarzo	SiO ₂	331161	Mayoritario
R	Cristobalita	SiO ₂	391425	Trazas (Debido a las temperaturas de la quema)
K	Óxido de potasio	K ₂ O	230493	Trazas
C	Calcita	CaCO ₃	050586	Mayoritario
H	Hidroxil apatito clorado	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, Cl)	250166	Al disolver la Silvina y Arcanita aparece este compuesto debía estar previamente

Muy significativa la desviación de la línea base en el intervalo 15-35 ° 2θ

Tabla 5. 8. Descripción de los compuestos presentes en el resultado de Resultado de Difracción de Rayos X CPAL.

Los análisis por difracción de rayos X de la muestra lavada y sin lavar han demostrado la presencia de una fracción amorfa en la muestra de paja; es por ello que se recurre al análisis de la determinación de sílice cristalina y amorfa tal y como se describe en el siguiente apartado.

5.1.6. DETERMINACIÓN DEL RESIDUO INSOLUBLE (RI)

En el siguiente ensayo, se determina el residuo insoluble en HCl de la ceniza de paja de arroz constituido fundamentalmente por SiO₂ en presencia de una pequeña cantidad de impurezas, que posiblemente no se disuelvan en este ácido. El proceso seguido para determinar dicho valor, se describe en el *apartado 4.2.7*.

El residuo insoluble en HCl de la ceniza de paja de arroz es del **63,08%** tal y como se indica en la *Tabla 5.9*. El dato difiere aproximadamente en un 10% a la composición de SiO₂ de la ceniza de paja de arroz obtenida por fluorescencia de rayos X *Tabla 5.5.*, cuyo valor es 52,44%.

Residuo Insoluble RI	
%	
Muestra 1 CPA	63,21
Muestra 2 CPA	62,94
Promedio	63,08

Tabla 5. 9. Resultados obtenidos de residuo insoluble de dos muestras de CPA.

5.1.7. DETERMINACIÓN DE LA SILICE TOTAL

Una vez obtenido el porcentaje de residuo insoluble en el apartado anterior, se calcula la cantidad de sílice total pura que presenta la ceniza de paja de arroz, el resultado obtenido fue de **56,8%** y difiere ligeramente con el valor obtenido por Fluorescencia de rayos X *Tabla 5.5*, que fue del 52,44%. Dicho proceso se explica en el *apartado 4.2.8*, y los resultados están detallados en la *Tabla 5.10*.

Sílice Total %	
Muestra 1 CPA	55,22
Muestra 2 CPA	58,37
Promedio	56,80

Tabla 5. 10. Determinación de Sílice total pura en muestras de CPA.

5.1.8. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN SILICE AMORFA O REACTIVA

Como se puede confirmar en distintos trabajos de investigación, para la reactividad puzolánica es necesario tener sílice en forma amorfa, característica demostrada en estudios de ceniza de cáscara de arroz material de origen similar al objeto de estudio de este ensayo [3][4].

En la normativa *UNE 80225:2012* [5] y *UNE-EN 196-2:2014* [6] especifican, que el porcentaje de sílice reactiva contenido en las puzolanas está determinado por la diferencia entre la cantidad total de sílice y 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.

En el procedimiento utilizado en este trabajo de investigación se ha realizado ciertas modificaciones acorde a las conclusiones de trabajos realizados por Payá et al [7] que demuestran que, para la ceniza de cáscara de arroz, este tiempo es excesivo, porque se disuelve, no sólo la sílice amorfa, sino también la cristalina.

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la *Tabla 5.11.* y *Tabla 5.12.*

	Sílice Cristalina %
Muestra 3 CPA	4,80
Muestra 4 CPA	5,28
Promedio	5,04

Tabla 5. 11. Resultados parciales para la determinación de sílice cristalina.

Sílice Amorfa o Reactiva (g)= Sílice Total – Sílice Cristalina

	Sílice Total	Sílice Cristalina	Sílice Amorfa o Reactiva
Muestra 3 CPA	55,22	4,80	50,42
Muestra 4 CPA	58,37	5,28	53,09
Promedio			51,76

Tabla 5. 12. Resumen del cálculo de sílice Amorfa.

Finalmente, luego de realizar el cálculo descrito en la normativa se ha obtenido un **51,76 %** de sílice amorfa y un 5,04% de sílice cristalina.

Cabe destacar que, aunque los resultados de sílice difieren ligeramente de los obtenidos por fluorescencia de rayos X son datos muy aproximados, teniendo en cuenta que estos análisis son laboriosos y contienen varios pasos de filtración con su correspondiente posibilidad de incluir algún error experimental.

5.2. REACTIVIDAD PUZOLÁNICA

Para la evaluación de la reactividad puzolánica de la ceniza de paja de arroz CPA, se ha realizado 3 métodos diferentes para poder comparar sus resultados y extraer conclusiones.

5.2.1. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y PH

Para este método se tienen muchas consideraciones detalladas en el apartado 4.2.10. En este ensayo se pretende cuantificar el consumo de hidróxido de calcio por parte de la ceniza en un medio acuoso saturado de cal en un ambiente controlado. En el siguiente esquema del ensayo se detalla las fases de proceso de reacción puzolánica de la adición mineral a estudiar.

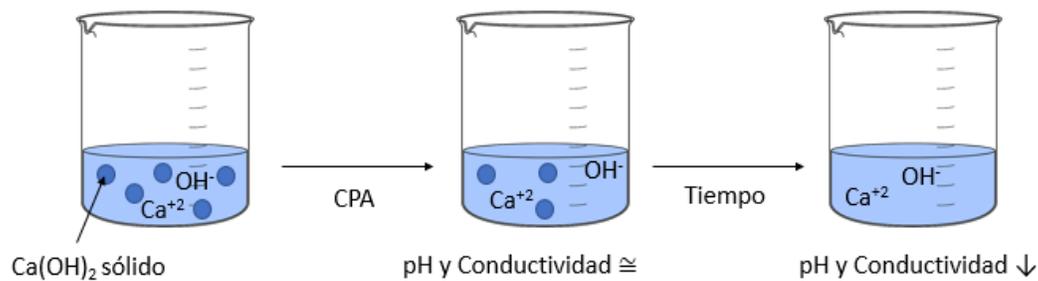


Figura 5. 16. Esquema del ensayo de conductividad eléctrica y PH.[8]

Se midió la conductividad eléctrica y pH de la suspensión acuosa CAL/ Ceniza de paja de arroz en distintas proporciones a una temperatura de 60°C, a lo largo de 7 días. En una primera parte del ensayo se evaluó la ceniza de paja de arroz denominada CPA en las siguientes proporciones CAL/ CPA 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5.

Los resultados obtenidos se detallan en la *Tabla 5. 13*.

Tiempo horas	CPA		CAL		CAL/ CPA 1:9		CAL/ CPA 2:8		CAL/ CPA 3:7		CAL/ CPA 4:6		CAL/ CPA 5:5	
	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)
0	10,02	10120	11,67	9920	11,58	9830	11,59	9910	11,63	9890	11,61	9850	11,56	9870
4	9,73	10960	11,51	9760	11,45	16570	11,47	17740	11,53	16650	11,43	15750	11,28	13800
8	9,66	11300	11,29	9750	11,09	12150	11,41	17440	11,41	16390	11,36	15720	11,25	13470
24	9,26	10720	11,47	9580	10,75	9330	11,11	12020	11,46	15330	11,56	16220	11,49	14200
48	9,43	13780	11,53	10780	10,06	10690	10,89	11360	11,32	13950	11,56	16370	11,51	14370
72	9,49	14190	11,51	10920	9,97	10760	10,73	11090	11,24	13280	11,54	17240	11,48	14690
96	9,49	14420	11,48	10980	9,90	10850	10,63	11320	11,21	11430	11,51	17650	11,46	14180
120	9,53	14350	11,45	11240	9,88	10880	10,56	11200	11,17	12890	11,47	17780	11,46	14470
144	9,52	14780	11,39	11120	9,85	11210	10,47	11190	11,09	13170	11,45	16640	11,39	15340
168	9,51	14630	11,34	11230	9,83	11410	10,38	11110	11,02	13630	11,41	16480	11,40	15020

Tabla 5. 13. Tabla de resultados de pH y conductividad de CPA.

Cuando la tendencia de las mediciones de pH y conductividad va en aumento, generalmente se debe a la presencia de sales solubles en la muestra de estudio. Como se puede observar en la muestra de 100% CPA, en donde en las mediciones de conductividad crecen, este hecho se debe probablemente a la gran cantidad de cloruros solubles evaluado en el apartado 5.1.3. Esta alta conductividad de la ceniza influye en el ensayo de pH y conductividad.

Se decidió realizar otra evaluación en las mismas proporciones, para confirmar que esta tendencia se debe a la presencia de sales solubles, con ceniza de paja de arroz lavada CPAL y los resultados se resumen en la *Tabla 5.14*.

Tiempo	CPAL		CAL		CAL/ CPAL 1:9		CAL/ CPAL 2:8		CAL/ CPAL 3:7		CAL/ CPAL 4:6		CAL/ CPAL 5:5	
horas	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)	pH	Cond (uS/cm)
0	10,04	1421	11,60	9830	11,54	9760	11,52	9930	11,55	9910	11,50	9910	11,54	9900
4	9,69	2060	11,45	9810	11,30	7830	11,40	9030	11,41	9270	11,41	9260	11,43	9580
8	9,70	2490	11,46	10340	10,93	3540	11,29	8620	11,24	9180	11,26	9060	11,31	9030
24	9,69	2780	11,51	10950	10,36	2790	11,02	4760	11,31	9390	11,38	9620	11,36	10010
48	9,68	3520	11,38	12680	10,08	2840	10,82	4030	11,11	6860	11,31	10450	11,30	10600
72	9,73	4160	11,41	12750	10,04	3040	10,56	3940	11,09	6710	11,35	10440	11,37	10640
96	9,76	4160	11,53	13010	9,92	2970	10,51	4280	11,03	6800	11,33	10860	11,34	10890
120	9,65	4320	11,47	13460	9,90	3080	10,52	4020	10,89	6150	11,22	10150	11,33	11070
144	9,80	4820	11,55	13210	10,01	3130	10,52	4030	11,04	6390	11,36	10710	11,43	10980
168	9,60	4880	11,39	13430	9,54	3420	10,31	4410	10,87	6050	11,02	10680	11,35	10970

Tabla 5. 14. Tabla de resultados de pH y conductividad de CPAL.

Para el análisis de los resultados y poder evaluar la reactividad puzolánica, los valores de pH se han representado como concentración de iones hidroxilo OH^- y para su representación gráfica y mejor comprensión se ha decidido utilizar términos relativos $[\text{OH}^-]_i / [\text{OH}^-]_0$, teniendo en cuenta que :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$[\text{OH}^-]_i$: ion hidroxilo en un tiempo i determinado

$[\text{OH}^-]_0$: ion hidroxilo inicial en tiempo 0 inmediatamente luego de la homogenización.

La *Figura 5.17*. representa los índices obtenidos para la muestra de ceniza de paja de arroz CPA. Se observa que para las proporciones CAL/ CPA (1:9, 2:8) se produce un consumo relativo de iones hidroxilo, lo que indica que en este caso la cal se está consumiendo por parte de la ceniza.

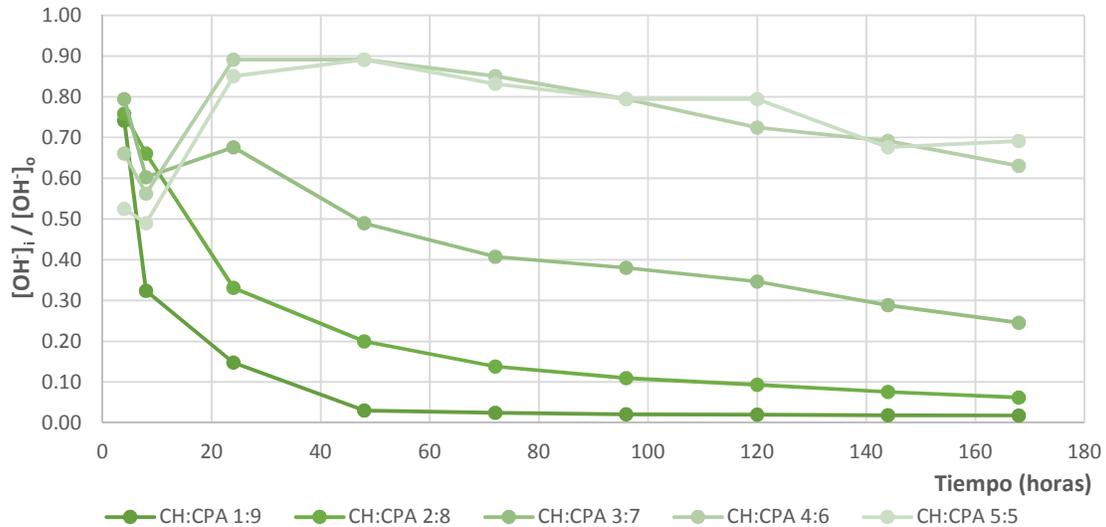


Figura 5. 17. Representación gráfica de ion hidroxilo en términos relativos de Ceniza de paja de arroz CPA.

Para las suspensiones CAL/ CPA (4:6,5:5) alrededor de las 24 horas hay un aumento en el índice de ion hidroxilo para luego observarse una ligera estabilización. Este aumento inicial es muy probablemente correspondiente a las sales solubles de la ceniza, la tendencia en ambas proporciones es muy similar y el consumo de ion hidroxilo inicia a partir de las 48 horas para ambos casos.

Por otro lado, tenemos los resultados de la muestra de ceniza de paja de arroz lavada CPAL. En la Figura 5.18, se puede constatar que el comportamiento de las soluciones CAL/ CPAL (1:9,2:8) son muy similares a las obtenidas en la muestra de CPA de la Figura 5.17., indiferente del tipo de muestra lo que más influye en el comportamiento de estas proporciones es la poca cantidad de Cal del medio. Para el resto de proporciones CAL/ CPAL (3:7,4:6,5:5) se puede apreciar que siguen el mismo patrón que las muestras de CPA con la diferencia que en general el índice es aproximadamente un 10% menor que en las muestras de CPA.

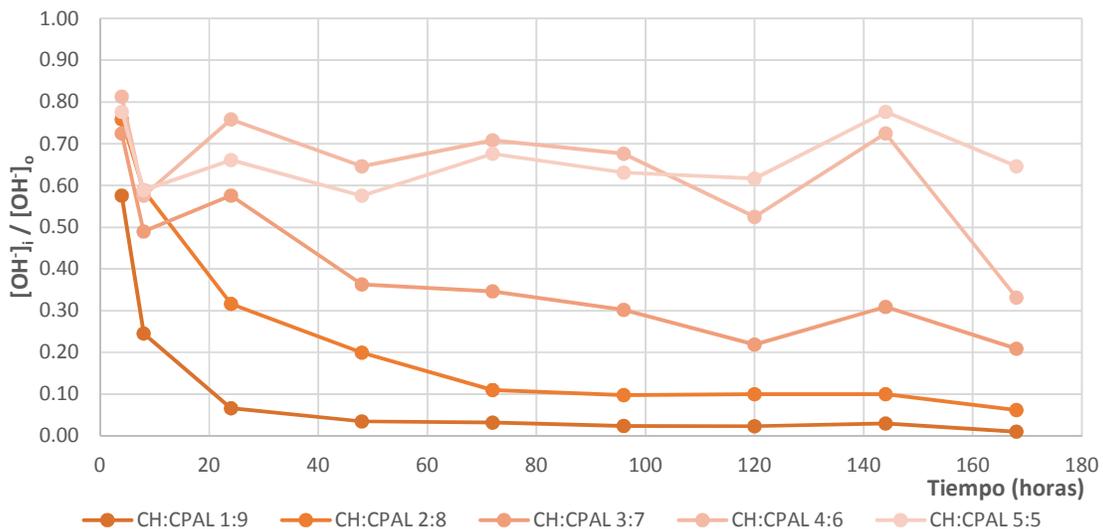


Figura 5. 18. Representación gráfica de ion hidroxilo en términos relativos de Ceniza de paja de arroz lavada CPAL.

Buscando una mejor interpretación de los resultados obtenidos, las curvas de conductividad eléctrica fueron representadas en términos de pérdida de conductividad. La pérdida de conductividad fue calculada en porcentaje según la siguiente ecuación:

$$Lc_{(\%)_t} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100 \qquad C_i = C_t - C_{CPA}$$

Donde se debe considerar lo siguiente:

C_0 : conductividad inicial de la suspensión de hidróxido cálcico antes de añadir la puzolana $t=0$

C_t : valor de conductividad medido en la mezcla CAL/CPA a un tiempo t

C_{CPA} : es la conductividad eléctrica de la CPA medida en agua en el mismo tiempo t . Es un valor de corrección, pues en algunos casos, existe una cierta contribución a la suspensión, por parte de las sales presentes en la adición mineral.

En el trabajo Doctoral de *M.M Tashima* [8] mediante una gran cantidad de ensayos en diferentes tipos de materiales se estableció como criterio que pérdidas de conductividad superiores al 30% ($Lc = 30\%$) nos indica que las soluciones acuosas se encuentran insaturadas respecto al hidróxido de calcio.

Al evaluar los resultados obtenidos de pérdida de conductividad se propone realizar una modificación al método, debido a que entre los materiales estudiados para los cuales se estableció el procedimiento y criterio de pérdida de conductividad, no presentaban las características de la ceniza de paja de arroz utilizada en esta investigación, la cual contiene una gran cantidad de cloruros solubles entre otros elementos que posiblemente están influenciando en las mediciones.

Se decide realizar el siguiente cambio, para el cálculo del valor de $C_i = C_t - C_{CPA}$, se propone multiplicar el término C_{CPA} por el porcentaje de ceniza presente en cada solución acuosa quedando de la siguiente manera:

$$C_i = C_t - (C_{CPA} \cdot \%CPA)$$

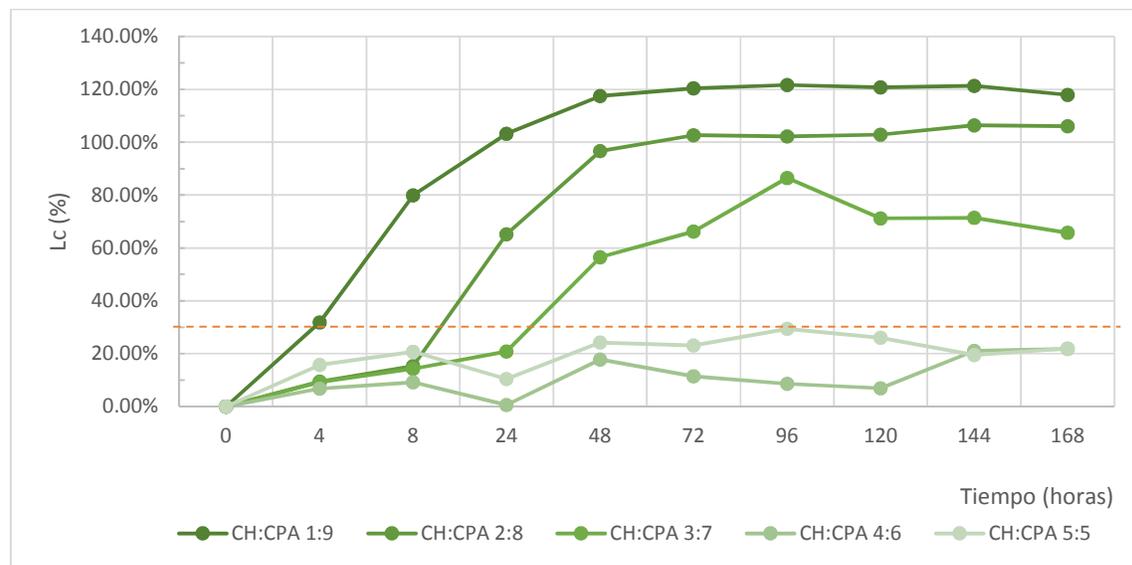


Figura 5. 19. Representación gráfica de Pérdida de Conductividad de la Ceniza de Paja de arroz (CPA).

Como se puede apreciar en el gráfico (*Figura 5.19.*) las soluciones acuosas de la muestra CPA poseen una gran pérdida de conductividad e indicaría un grado elevado de reactividad puzolánica.

Para el análisis de estos resultados se debe tomar en cuenta que la muestra CPA es la ceniza de paja de arroz con un alto porcentaje de sales solubles corroborado en el *apartado 5.1.3.*, motivo por el cual los valores de conductividad eléctrica medidos son sumamente altos y los valores de pérdida de conductividad se ven influidos por este factor y es posible que no representen la reacción puzolánica del material estudiado.

Al revisar la representación gráfica de pérdida de conductividad con la muestra de ceniza de paja de arroz lavada CPAL *Figura 5.20.* podemos notar que hay concordancia con los resultados de pH analizados en donde, las proporciones CAL/ CPAL (1:9,2:8) son muy cercanas, la solución CAL/ CPAL 3:7 tiene un comportamiento medio y soluciones acuosas CAL/ CPAL (4:6, 5:5) presentan una pérdida de conductividad en cierta forma constante, es posible que esté influenciada por el pequeño porcentaje de sales solubles que aún posee esta muestra (CPAL - *apartado 5.1.4.*).

En las suspensiones con bajos porcentajes de cal (1:9 y 2:8) se visualiza que a las 48 horas de ensayo las pérdidas de conductividad son superiores al 85%, indicando una elevada reactividad por parte de la muestra de Ceniza de paja arroz lavada.

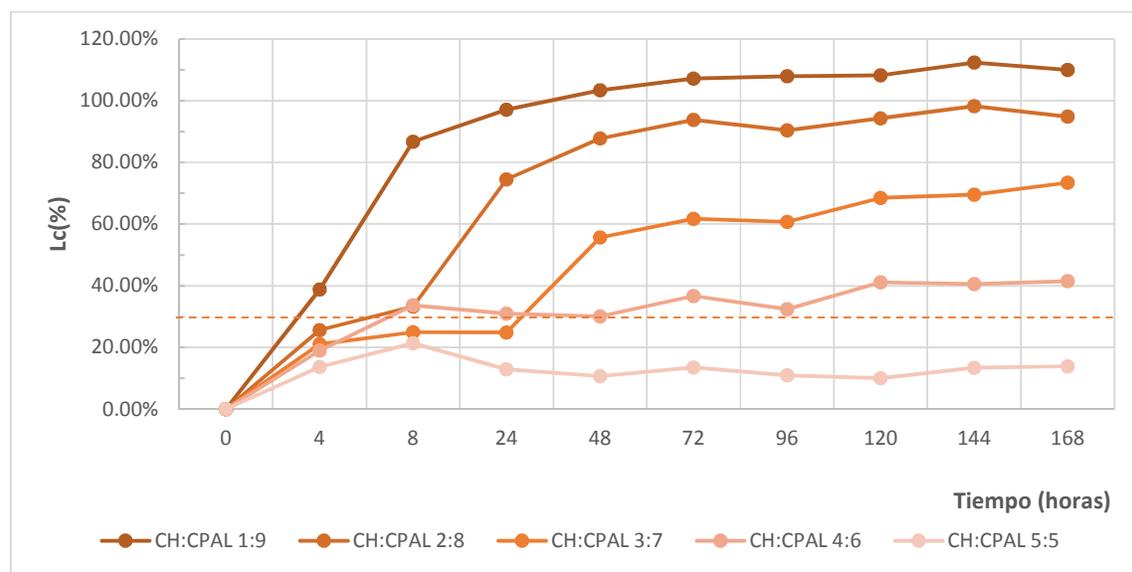


Figura 5. 20. Representación gráfica de Pérdida de Conductividad de la Ceniza de paja de arroz lavada (CPAL).

5.2.2. ENSAYO DE FRATTINI

El ensayo de Frattini pertenece al grupo de métodos químicos de evaluación de reactividad puzolánica o cementos puzolánicos. El resultado esperado para materiales puzolánicos es que los datos obtenidos caigan por debajo de la curva de saturación. Es uno de los ensayos que tienen que cumplir los cementos llamados puzolánicos en la normativa (ensayo positivo o negativo). El objetivo de este ensayo, por tanto, es tratar de fabricar un cemento puzolánico (que cumpla este ensayo) con ceniza de paja de arroz y establecer que porcentajes de ceniza cumplirían este ensayo.

La aplicación del método se dividió en tres grupos:

- Identificación de los porcentajes de sustitución de cemento para los que la Ceniza de paja de arroz en conjunto con el cemento Portland puede ser clasificado como cemento puzolánico.
- Comparación del material estudiado con otros materiales conocidos.
- Influencia de las sales solubles en los resultados evaluados en el método.

Para la identificación del rango de porcentajes para los que la ceniza de paja de arroz puede sustituir al cemento Portland se decidió evaluar diferentes porcentajes 5%, 10%, 15%, 20%, 25% y como dato adicional se evaluó 100% de CPA. Los datos se representaron gráficamente en la *Figura 5.21.* y corresponden a la evaluación de 8 días como indica la normativa *UNE EN 196-5*[9].

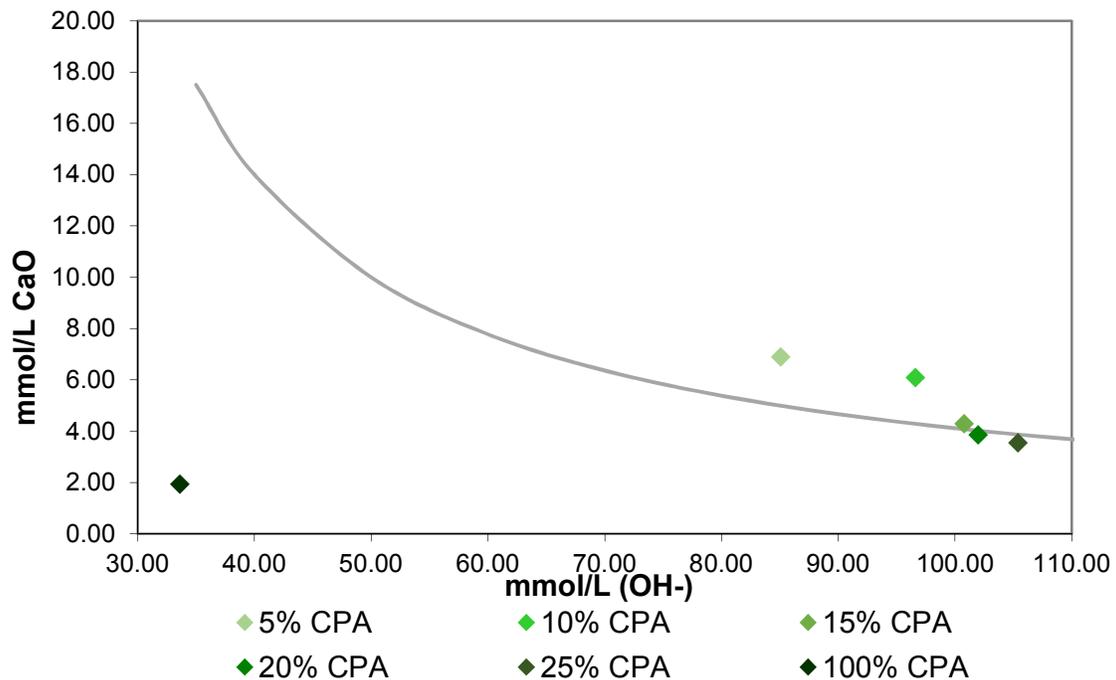


Figura 5. 21. Resultados de ensayo de Frattini de CPA evaluado a 8 días.

Una vez revisados los resultados (*Tabla 5.15.*) y acorde a la normativa, se tienen que para los porcentajes de 20% y 25% de sustitución, aunque están muy cerca de la curva, se encuentran por debajo, por lo que el ensayo se determina como Positivo. También se puede ver, que para el porcentaje de 15% de sustitución podría tomarse como indeterminado al estar sobre la curva de saturación.

Porcentaje de Sustitución	Ensayo de Frattini
5%	NEGATIVO
10%	NEGATIVO
15%	INDETERMINADO
20%	POSITIVO
25%	POSITIVO

Tabla 5. 15. Resultado de ensayo de Frattini para CPA.

Con el fin de situar el material entre otras adiciones ya empleadas se realizó otro ensayo de Frattini con Ceniza de paja de arroz CPA, Ceniza de cáscara de arroz CCA y Humo de sílice HS, en los porcentajes de 10% y 25%, a 8 días.

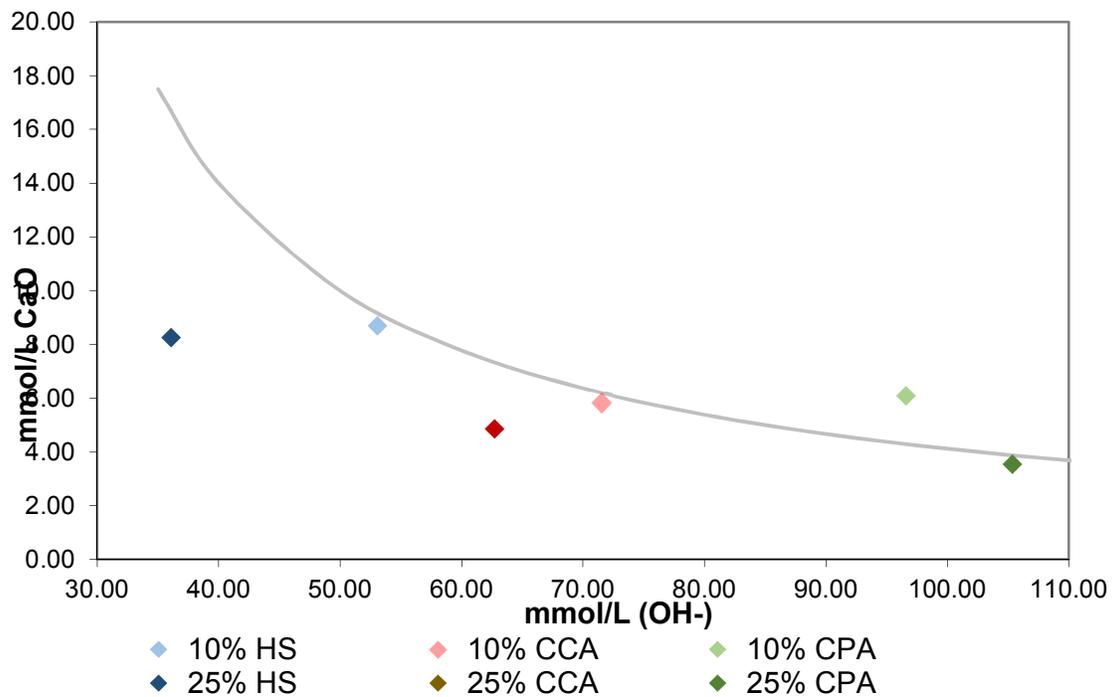


Figura 5. 22. Resultados de ensayo de Frattini de CPA, CCA y HS evaluado a 8 días.

Los resultados de la *Figura 5.22.* nos permiten ver el comportamiento de los distintos materiales en las mismas proporciones y poder realizar una comparación. El resultado da positivo para las adiciones estudiadas menos para la sustitución de 10% de CPA (*Tabla 5.16*).

Material	Porcentaje de Sustitución	Ensayo de Frattini
HS	10%	POSITIVO
	25%	POSITIVO
CCA	10%	POSITIVO
	25%	POSITIVO
CPA	10%	NEGATIVO
	25%	POSITIVO

Tabla 5. 16. Resultado de ensayo de Frattini para distintas adiciones minerales.

Finalmente debido a que la muestra tiene una gran cantidad de sales solubles se decide evaluar si estas tienen una influencia en los resultados. Se establece 3 porcentajes para el ensayo: 10%, 20% y 25% y para complementar información sobre la adición estudiada se decide realizar el ensayo a 8 y 15 días.

Ceniza de paja de arroz CPA ensayo a 8 y 15 días

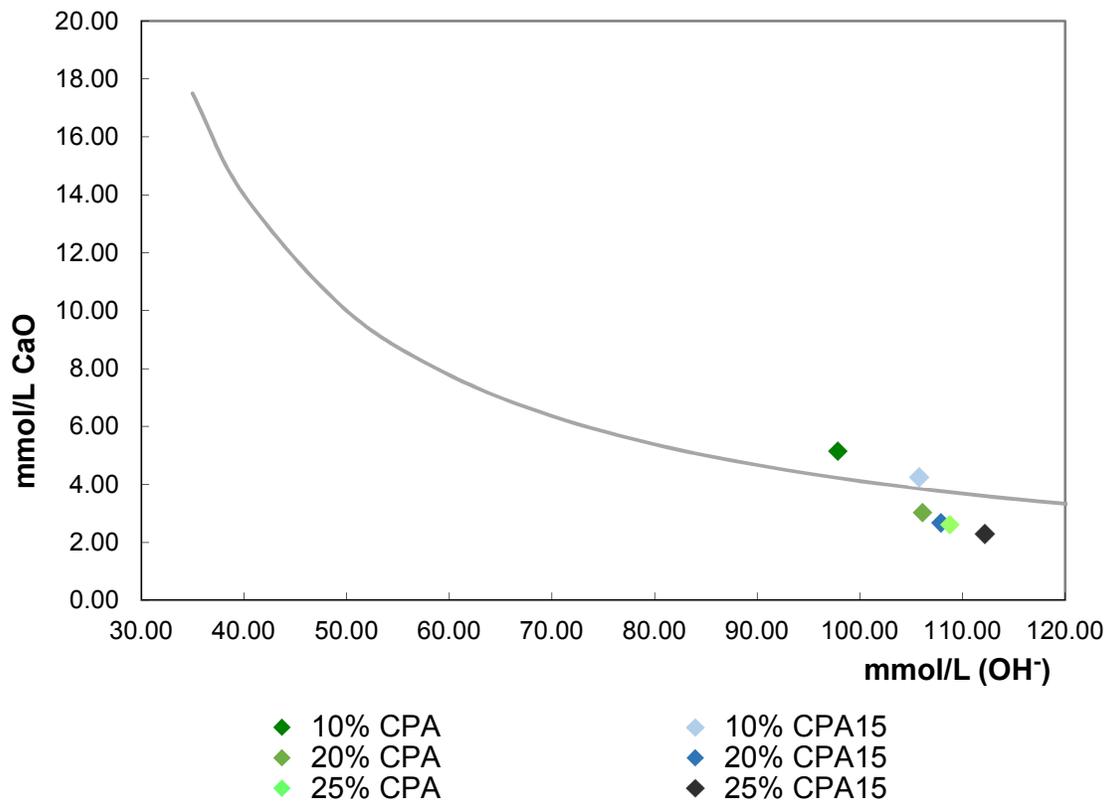


Figura 5. 23. Resultados de ensayo de Frattini de CPA a 8 y 15 días.

Según la normativa UNE EN 196-5 [9] si el resultado da NEGATIVO a 8 días se debe repetir a 15 días, para el caso de 10% de sustitución los resultados se confirman *Tabla 5.17*.

Material	Porcentaje de Sustitución	Ensayo de Frattini 8 días	Ensayo de Frattini 15 días
CPA	10%	NEGATIVO	NEGATIVO
	20%	POSITIVO	POSITIVO
	25%	POSITIVO	POSITIVO

Tabla 5. 17. Resultado de ensayo de Frattini para CPA a 8 y 15 días.

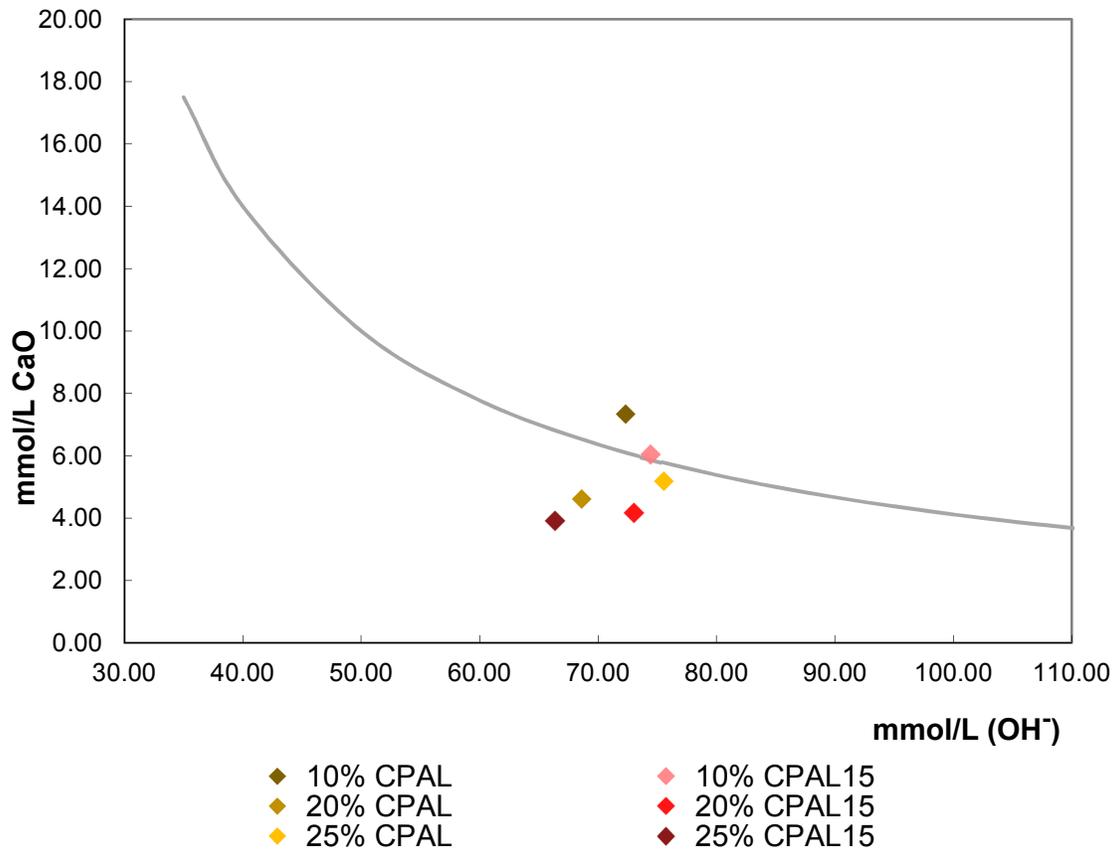
 Ceniza de paja de arroz lavada CPAL ensayo a 8 y 15 días


Figura 5. 24. Resultados de ensayo de Frattini de CPAL a 8 y 15 días.

Para la ceniza de paja de arroz lavada, en el caso de 10% de sustitución a 15 días, el resultado queda indeterminado (Tabla 5.18 y figura 5.24).

Material	Porcentaje de Sustitución	Ensayo de Frattini 8 días	Ensayo de Frattini 15 días
CPAL	10%	NEGATIVO	INDETERMINADO
	20%	POSITIVO	POSITIVO
	25%	POSITIVO	POSITIVO

Tabla 5. 18. Resultado de ensayo de Frattini para CPAL a 8 y 15 días.

Comparación Ceniza de paja de arroz CPA y Ceniza de paja de arroz lavada CPAL 8 días

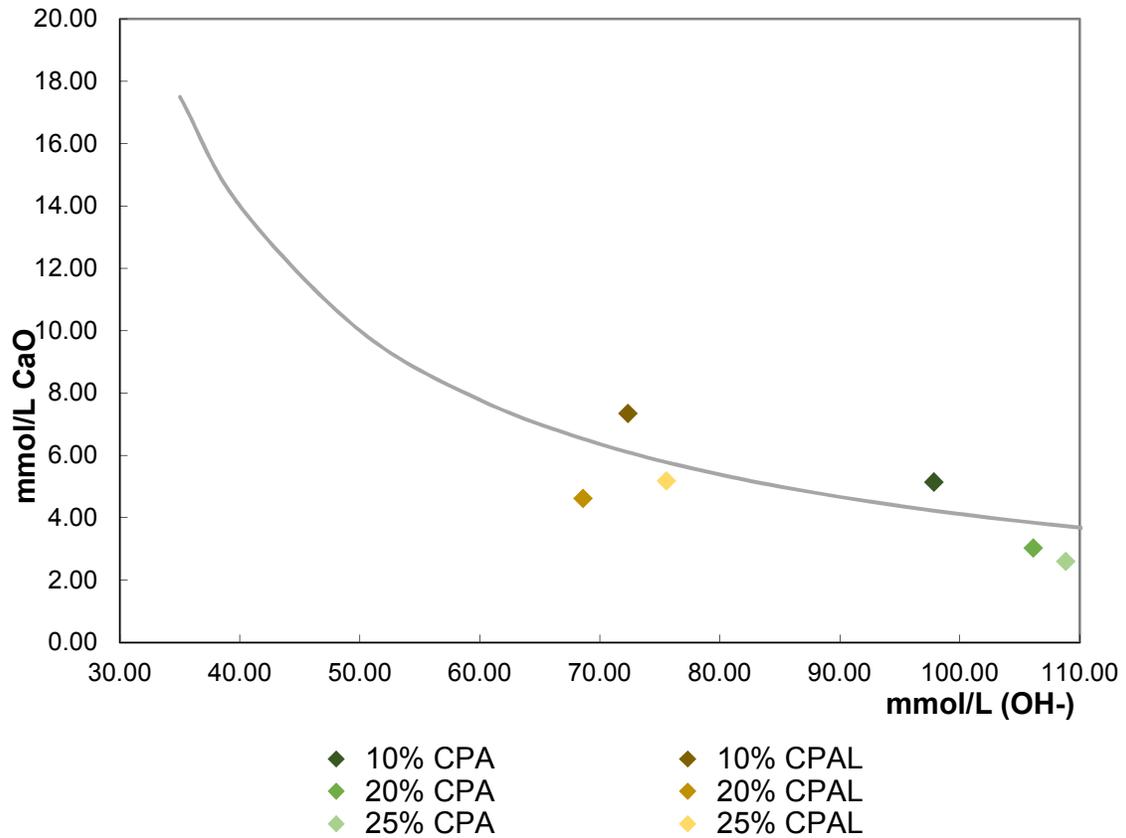


Figura 5. 25. Resultados de ensayo de Frattini de CPA y CPAL a 8 días.

Al realizar la comparación entre los dos tipos de muestras establecidas en este trabajo CPA y CPAL, los resultados concuerdan, con la diferencia que se ubican en distintas zonas de la curva *Figura 5.25*. Con respecto al reporte de resultados según la normativa y el factor de sales solubles de las muestras, se podría decir que no parece tener influencia en este método.

Material	Porcentaje de Sustitución	CPA	CPAL
8 días	10%	NEGATIVO	NEGATIVO
	20%	POSITIVO	POSITIVO
	25%	POSITIVO	POSITIVO

Tabla 5. 19. Resultado de ensayo de Frattini para CPA y CPAL a 8 días.

5.2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En el *apartado 4.2.12* de la parte experimental se indica el procedimiento a seguir y los equipos necesarios. Se estudiaron tanto pastas con mezcla de cal y ceniza de paja de arroz, así como pastas donde se sustituía un porcentaje de cemento Portland con ceniza de paja de arroz.

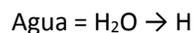
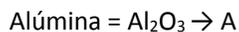
También se realizaron pastas con ceniza de paja de arroz lavada a fin de eliminar los cloruros, con el fin de conocer el grado de fijación de cal que posee el material.

5.2.3.1. PASTAS DE CAL

Cuando se mezcla cal con una puzolana o material puzolánico en presencia de agua se pueden dar las siguientes reacciones en función de los elementos presentes:



Para una mayor facilidad se decidieron las siguientes abreviaturas:



Con el fin de conocer el porcentaje de fijación de cal del material estudiado, se decidió preparar pastas de CAL/ CPA en relación 1:3 y 1:1, para las edades de curado de 3, 7, 28 y 90 días. El método que se aplicó a todas las muestras analizadas consistió principalmente en:

- Intervalo de calentamiento de 35-600°C.
- Velocidad de calentamiento de 10°C/min.
- Crisol de aluminio de 100 µL sellable con orificio en la tapa para crear una atmósfera autogenerada.
- Atmósfera inerte de N₂ seco.
- Flujo de N₂ de 75 mL/min.

Para un mejor análisis de las muestras se han graficado las curvas derivadas de la curva termogravimétrica (curvas DTG). En este tipo de curvas para estas pastas existen 3 zonas de interés, en el primer intervalo de temperatura entre 100 °C-180 °C, se produce la deshidratación de SCH; entre 180 °C-240 °C se deshidratan los SACH; entre 240 °C-300 °C ocurre lo mismo con los ACH y finalmente entre 520 °C-580 °C se produce la deshidroxilación de CH.

En la *Figura 5.26* se observa un ejemplo de estos picos y los intervalos están representados por los números de 1 al 4 respectivamente.

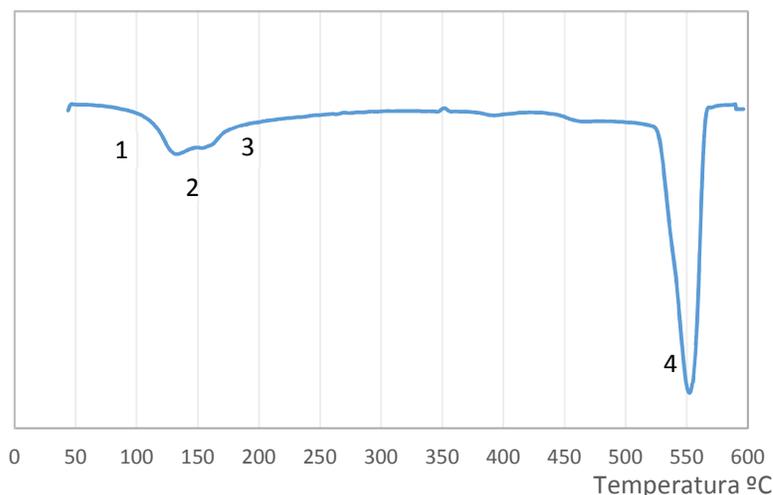


Figura 5. 26. Ejemplo de curva DTG de pasta de cal

La pérdida de masa que tiene lugar en el intervalo de temperatura 520-600°C (*Punto 4 Figura 5.26.*) es la correspondiente a la deshidroxilación de la CH. A partir de la pérdida de masa de la curva TG, asociada a ese pico de la curva DTG podemos conocer la cantidad de cal que queda en la pasta estudiada, es decir, la que no ha reaccionado con el material puzolánico. A partir de dicho dato, se puede determinar la cantidad de cal fijada por la puzolana o material puzolánico en dicha pasta.

La deshidroxilación del CH responde a la reacción: $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$

Para conocer el porcentaje de cal fijada se utiliza la fórmula siguiente:

$$\text{Cal fijada (\%)} = \frac{CH_0 - CH_P}{CH_0} \cdot 100$$

CH_0 es la cantidad inicial de hidróxido cálcico que contenía la pasta y CH_P es la cantidad de hidróxido que todavía queda en la pasta para un tiempo de curado determinado.

El valor de CH_P se puede calcular por estequiometría a partir de la fórmula:

$$CH_P = \frac{H}{PM_H} \cdot PM_{CH}$$

donde H es la pérdida de agua evaluada en el intervalo anteriormente señalado, PM_{CH} es el peso molecular de Ca(OH)_2 y PM_H es el peso molecular del H_2O .

5.2.3.1.1. CENIZA DE PAJA DE ARROZ

Se realizó el ensayo a pastas de CAL/ CPA en las proporciones 1:3 y 1:1 con la muestra de ceniza de paja de arroz denominada CPA. Se presenta en las Figuras 5.27 y 5.28, las curvas de DTG en donde se puede apreciar con mayor detalle las pérdidas de masa.

CAL/CPA 1:3

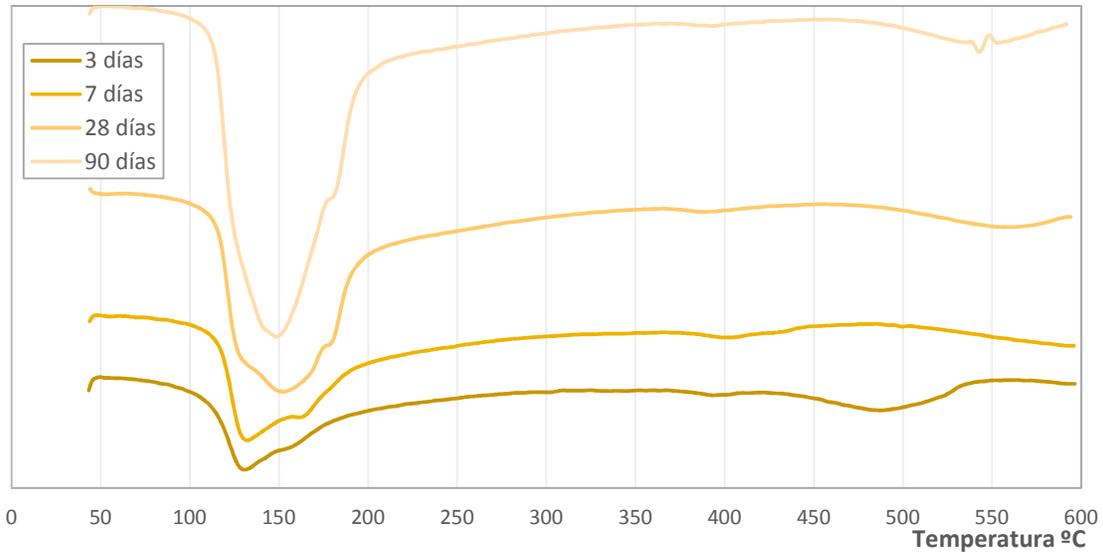


Figura 5. 27. Curva DTG de pasta de CAL: CPA 1:3 de ceniza de paja de arroz no lavada a diferentes edades de curado.

CAL/ CPA 1:1

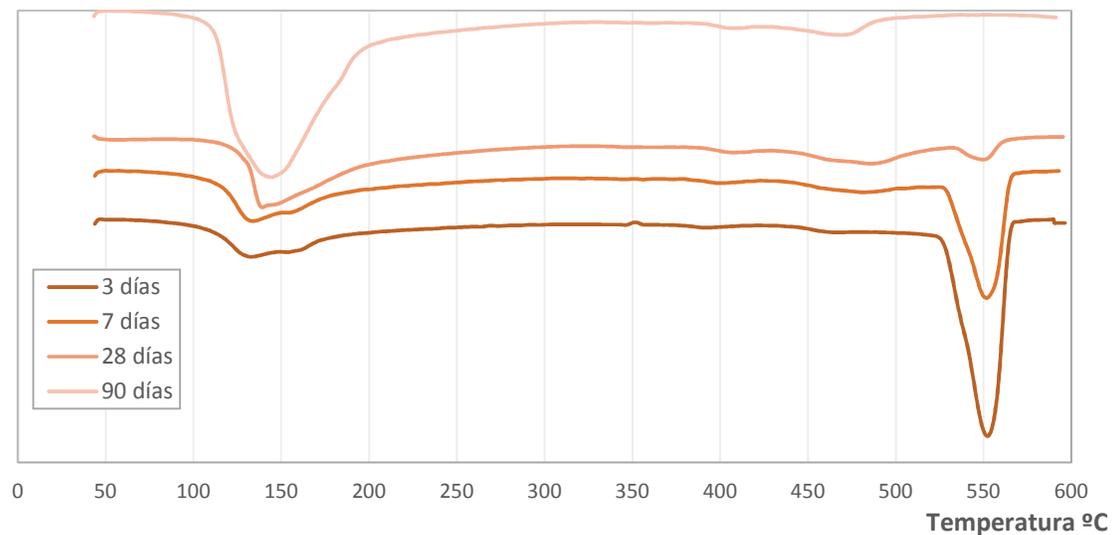


Figura 5. 28. Curva DTG de pasta de CAL/ CPA 1:1 de ceniza de paja de arroz no lavada a diferentes edades de curado

Luego de recibir el reporte del ensayo los resultados de fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fueron los siguientes:

CPA	3 DÍAS	7 DÍAS	28 DÍAS	90 DÍAS
CAL/ CPA 1:3	81,13 %	100 %	100 %	100 %
CAL/ CPA 1:1	45,73 %	70,31 %	96,39 %	100 %

Tabla 5. 20. Resultados de % fijación de cal a diferentes edades con CPA no lavada

Como se puede observar los porcentajes de cal fijada son muy elevados para ambas proporciones. Para la pasta CAL/ CPA 1:3 desde edades tempranas se obtiene un porcentaje de fijación de cal alrededor del 100%.

Así mismo, se puede ver que para tiempos cortos de curado (3 días) el menos reactivo en fijación de cal es la pasta CAL/ CPA 1:1 aunque, de todos modos, a tiempos largos de curado (28 días) todos superan el valor del 90% de cal fijada, lo que demuestra su gran reactividad puzolánica.

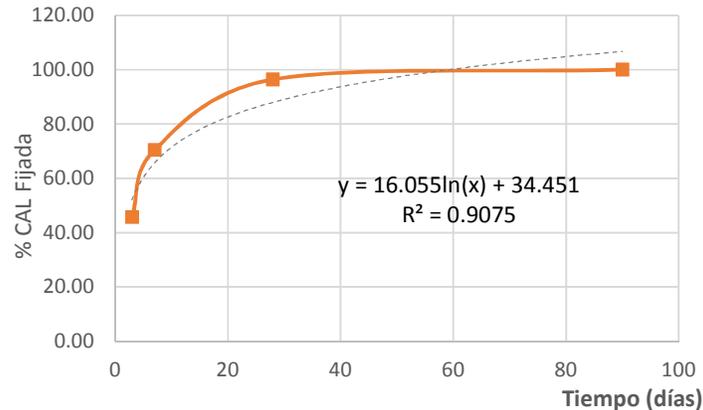


Figura 5. 29. Representación gráfica de Fijación de Cal y su ajuste Logarítmico.

Se ha realizado un ajuste logarítmico *Figura 5.29*. sobre los datos del valor medio de la cal fijada en la proporción CAL/ CPA 1:1 y la fórmula que se obtiene es la siguiente:

$$\% \text{ Cal fijada} = 16,055 \ln (t) + 34,451 \quad R^2 = 0,9075$$

El agua combinada de los hidratos nos indica la cantidad de agua asociada a los productos de hidratación, y por lo tanto nos proporciona una idea del porcentaje de productos de hidratación formados para determinar si un material es puzolánico.

Esta información se puede obtener al evaluar las curvas termogravimétricas en el rango total de temperatura aplicada durante el ensayo de 35°C hasta los 600°C para la Pérdida Total de masa (P_T) y en el rango de 520-600°C para la pérdida de masa debido a la deshidroxilación de la cal (P_{CH}). El porcentaje de agua combinada de los hidratos (P_H)se obtiene con la siguiente fórmula:

$$P_H = P_T - P_{CH}$$

Los valores de Agua combinada de los hidratos de las pastas mencionadas se muestran en la *Tabla 5.21.* y que a continuación se representan en la gráfica de la *Figura 5.30.*

CPA	3 DÍAS	7 DÍAS	28 DÍAS	90 DÍAS
CAL/ CPA 1:3	9,26 %	13,15 %	18,98 %	24,50 %
CAL/ CPA 1:1	8,21 %	11,08 %	14,14 %	22,14 %

Tabla 5. 21. Porcentajes de agua combinada de los hidratos (P_H) en las pastas CAL/ CPA a diferentes edades de curado

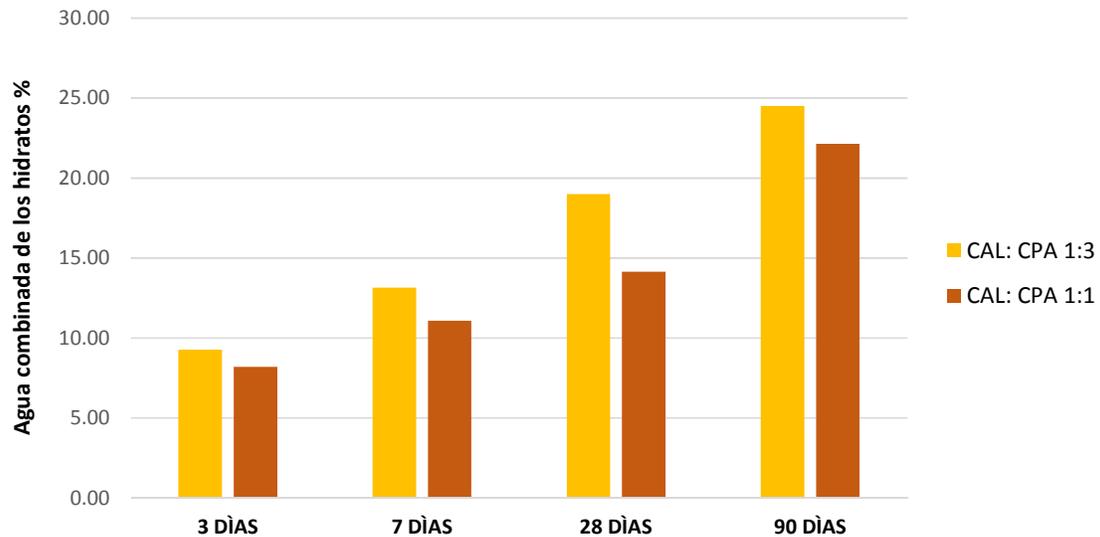


Figura 5. 30. Representación gráfica de los porcentajes de agua combinada de los hidratos (PH).

Como se puede observar, el porcentaje de hidratos se incrementa en cada tipo de pasta con la edad de curado y son ligeramente menores los de las pastas 1:1 respecto a las pastas 1:3, lo que es lógico ya que, al tener una mayor proporción de cal, no toda es capaz de reaccionar, ya que en este caso el factor limitante es la cantidad de ceniza y su material reactivo.

5.2.3.1.2. CENIZA DE PAJA DE ARROZ LAVADA

Se aplicó el ensayo a pastas de CAL/CPAL en las proporciones 1:3 y 1:1 con la muestra de ceniza de paja de arroz lavada denominada CPAL con el objetivo de determinar si había alguna influencia de las sales solubles en los resultados obtenidos con la muestra anterior. En las Figuras 5.31 y 5.32, las curvas de DTG en donde se puede apreciar con mayor detalle las pérdidas de masa solo para las edades de curado 7 días y 28 días con el fin de hacer una comparación.

CAL/CPA 1:3

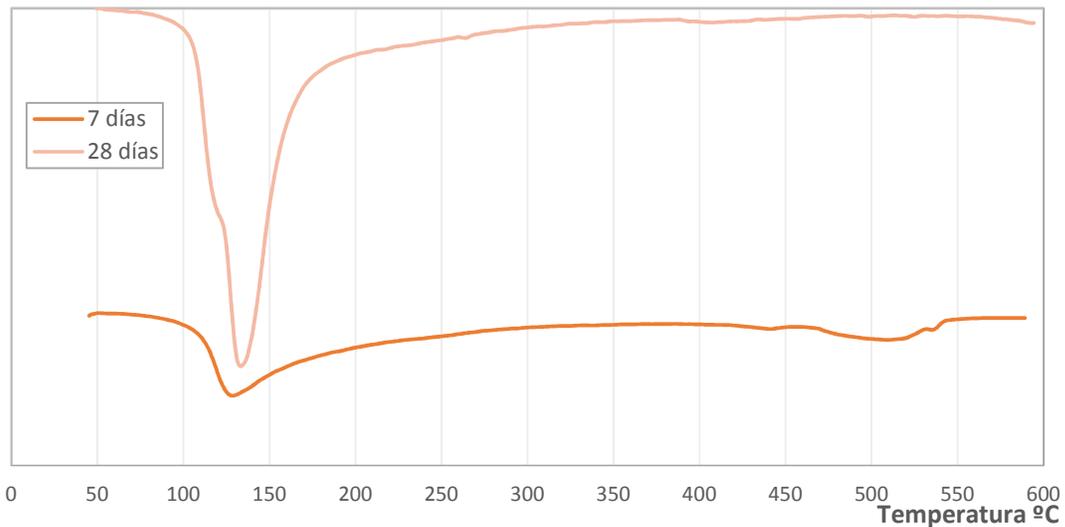


Figura 5. 31. Curva DTG de pasta de CAL: CPAL 1:3 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.

CAL/CPA 1:1

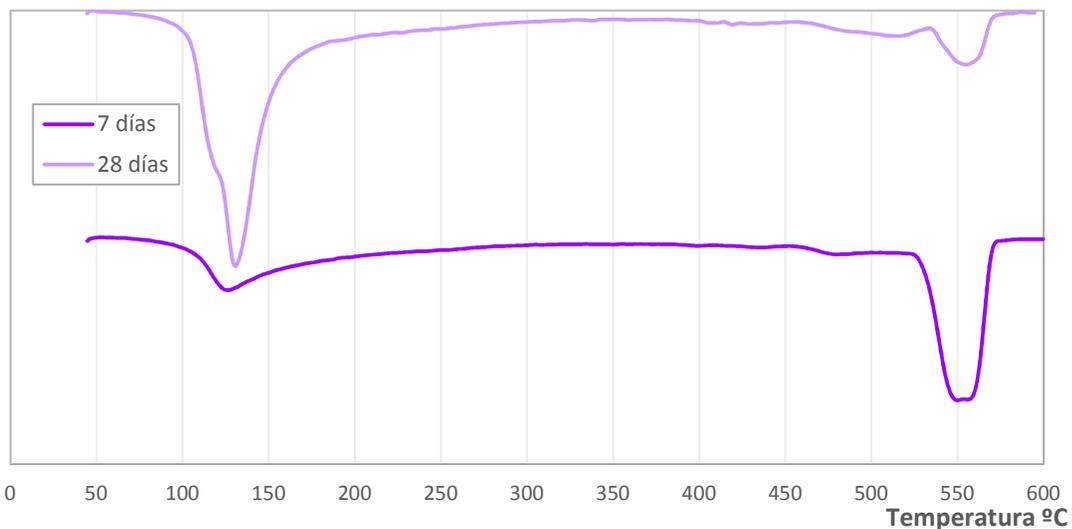


Figura 5. 32. Curva DTG de pasta de CAL: CPAL 1:1 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.

Los cálculos de fijación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fueron los siguientes:

CPA LAVADA 7 DÍAS 28 DÍAS

CAL/CPAL 1:3	86,61 %	100 %
CAL/CPAL 1:1	53,19 %	89,96 %

Tabla 5. 22. Resultados de % fijación de cal a diferentes edades con CPAL lavada

Al compararse los porcentajes de cal fijada con los obtenidos con la muestra sin lavar CPA (Tabla 5.20.) para la proporción 1:3 se concluye que no hay cambios significativos, pero para la pasta 1:1 tenemos una reducción del porcentaje de fijación de cal a 7 días en un 25% aproximadamente.

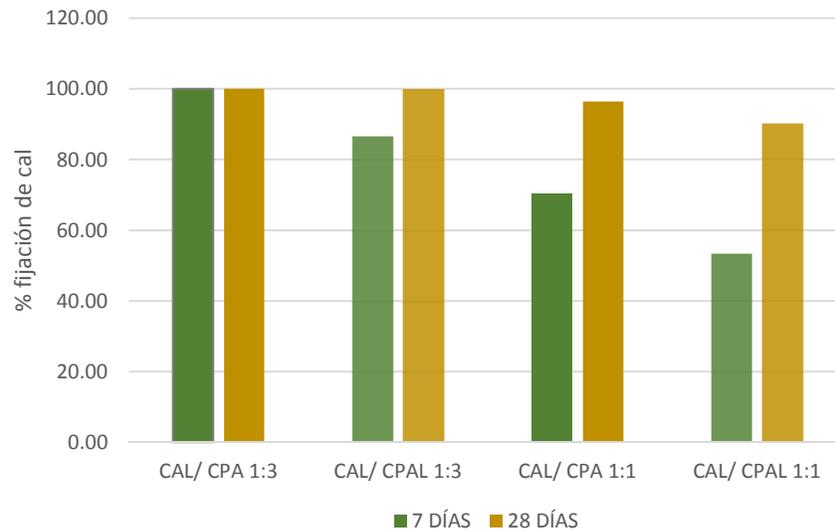


Figura 5. 33. Comparación de % de cal fijada a 7 y 28 días de pastas de Cal con ceniza lavada y sin lavar.

También se hizo un cálculo del porcentaje de agua combinada de los hidratos para la muestra de ceniza sin lavar y los resultados se muestran en la Tabla 5.23.

CPA LAVADA 7 DÍAS 28 DÍAS

CAL/CPAL 1:3	10,57%	21,31%
CAL/CPAL 1:1	9,68%	20,36%

Tabla 5. 23. Porcentajes de agua combinada de los hidratos (P_H) en las pastas CAL/CPAL

Los resultados obtenidos a la edad de 7 días son ligeramente menores que con la muestra de CPA Tabla 5.21., pero a 28 días superan los porcentajes de agua combinada de hidratos.

5.2.3.2. PASTAS DE CEMENTO PORTLAND

Las reacciones obtenidas al mezclar cemento Portland con agua, da como resultado productos de hidratación y al mismo tiempo libera Portlandita. La Portlandita, en presencia de materiales puzolánicos puede dar lugar a la formación de nuevos productos de hidratación, similares a los formados en la hidratación del cemento. Por tanto, en esta clase de pastas, existen dos reacciones que entran en competencia; la hidratación del cemento, y la reacción puzolánica.

Luego de realizar el estudio de pastas de CAL/ CPA se procedió a llevar a cabo el mismo estudio y análisis en pastas de cemento, donde se sustituye un porcentaje de cemento. Para poder realizar los cálculos se necesita de una pasta control de cemento con relación agua/ cemento de 0,5 para conocer el porcentaje de cal liberada en la pasta control, para cada edad de curado determinada.

Se prepararon muestras de CEM/ CPA en las siguientes proporciones 7:3; 7,5:2,5; 8:2 y 8,5: 1,5. En todas las pastas se utilizó una relación agua/binder de 0,5 y las edades de curado fueron de 3, 7, 28 y 90 días para las pastas CEM/ CPA 7:3; 8,5: 1,5; y para el resto de pastas las edades de curado fueron 7 y 28 días.

En el caso de pastas de cemento con sustitución por otros materiales, la cal fijada está en función del hidróxido cálcico que contiene la pasta control. Por ello, en el cálculo del porcentaje de cal fijada tiene unas consideraciones distintas a pastas de cal y se utiliza la siguiente expresión:

$$\% \text{ Cal fijada} = \frac{|CH_C \cdot C_{\%}| - CH_P}{|CH_C \cdot C_{\%}|} \cdot 100$$

CH_C es la cantidad de CH en la pasta control para un tiempo de curado determinado

CH_P es la cantidad de CH presente en la pasta con ceniza a la misma edad de curado

$C_{\%}$ es la proporción de cemento presente en la pasta (en tanto por uno)

5.2.3.2.1. PASTA CONTROL

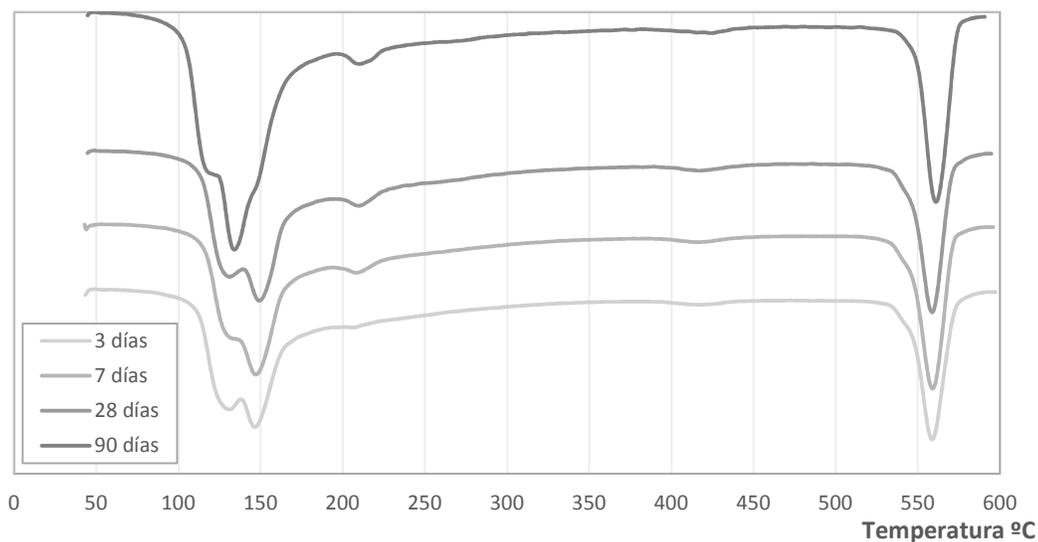


Figura 5. 34. Curva DTG de pasta Control de cemento Portland a diferentes edades de curado.

PASTA CONTROL	3 DÍAS	7 DÍAS	28 DÍAS	90 DÍAS
% CAL PRESENTE EN LA PASTA	11,71 %	12,23 %	12,32 %	13,29 %
% AGUA COMBINADA DE LOS HIDRATOS	14,44 %	15,34 %	17,09 %	21,21 %

Tabla 5. 24. Resultado de pasta Control de cemento utilizado para la evaluación de resultados.

En la *Figura 5.34.* se tiene la representación gráfica de las curvas DTG de la pasta control utilizada, y los parámetros más importantes los están resumidos en la *Tabla 5.24.* y con ellos poder interpretar mejor los resultados.

Los valores de cal presente y de agua combinada por hidratos nos indican un comportamiento esperable para la pasta de cemento, donde con la edad de curado aumenta la cantidad de ambos parámetros.

5.2.3.2.2. PASTAS DE CEMENTO CON SUSTITUCIÓN POR CENIZA DE PAJA DE ARROZ

A continuación, se presentan las curvas DTG de las pastas CEM/ CPA en las proporciones 7:3; 7,5:2,5; 8:2 y 8,5: 1,5 para su posterior análisis.

CEM/ CPA 7:3

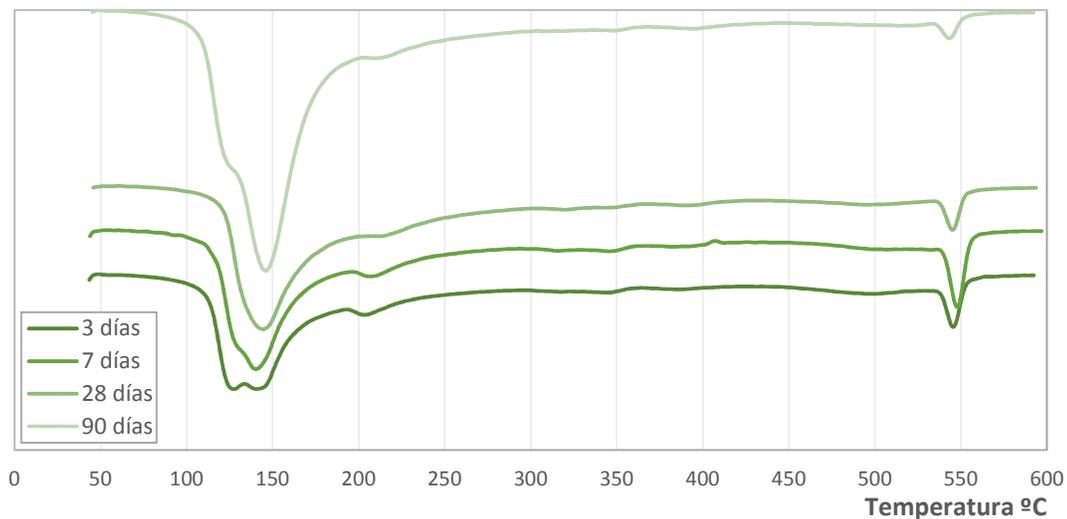


Figura 5. 35. Curva DTG de pasta de CEM/ CPA 7:3 de ceniza de paja de arroz a diferentes edades de curado.

CEM/ CPA 7,5:2,5

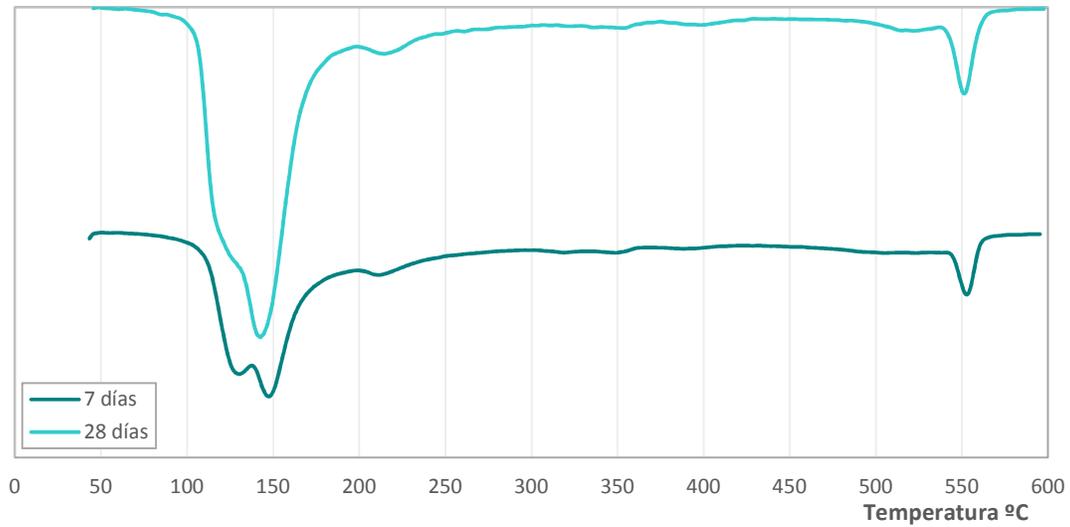


Figura 5. 36. Curva DTG de pasta de CEM/ CPA 7,5:2,5 de ceniza de paja de arroz a diferentes edades de curado.

CEM/ CPA 8:2

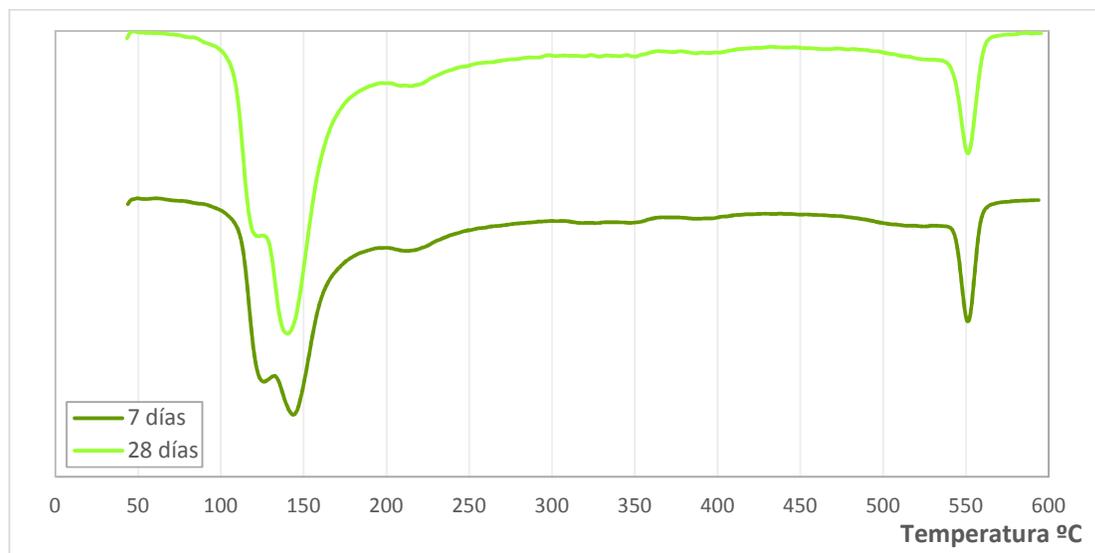


Figura 5. 37. Curva DTG de pasta de CEM/ CPA 8:2 de ceniza de paja de arroz a diferentes edades de curado.

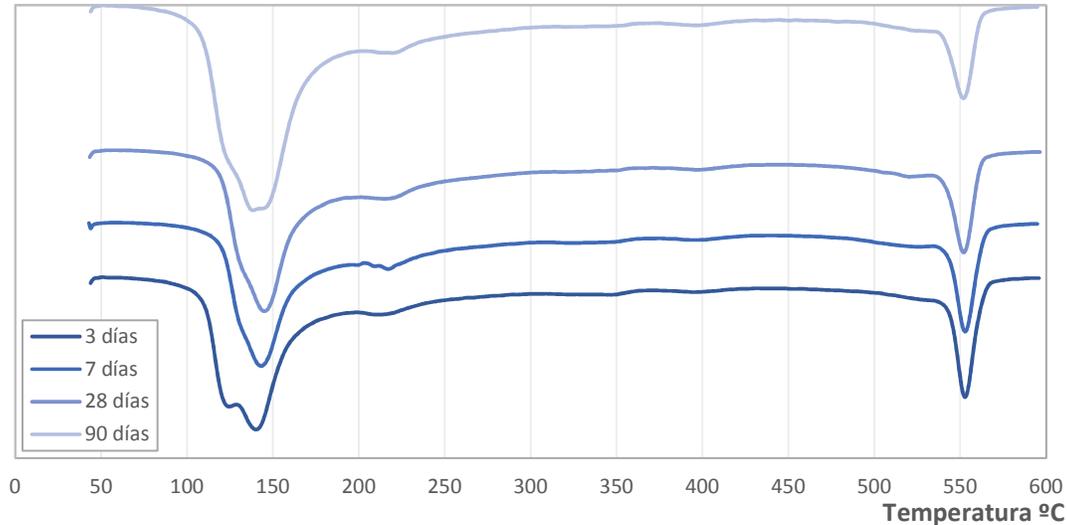
CEM/ CPA 8,5:1,5


Figura 5. 38. Curva DTG de pasta de CEM/ CPA 8,5:1,5 de ceniza de paja de arroz a diferentes edades de curado.

De manera general, en todas las curvas se observa la misma tendencia, una mayor cantidad de formación de hidratos con el tiempo de curado y una reducción del pico debido a la presencia de Portlandita, lo que indica que se está produciendo la reacción puzolánica.

Los cálculos de porcentaje de fijación de cal se resumen en la *Tabla 5.25*. Como se puede observar, los porcentajes de fijación de cal son elevados desde edades tempranas en las pastas CEM/ CPA 7:3, 7,5:2,5. En general se detecta la tendencia esperable. Un aumento en el porcentaje de cal fijada para una misma pasta con el tiempo de curado y una disminución de la Portlandita fijada para una misma edad de curado conforme el porcentaje de sustitución es menor. Este comportamiento se observa mejor en la gráfica (Figura 5.39). Podemos concluir que estos resultados indican que la ceniza de paja de arroz es de alta reactividad y corrobora los resultados de conductividad y pH en suspensión acuosa.

	CPA	3 DÍAS	7 DÍAS	28 DÍAS	90 DÍAS
CEM/ CPA	7:3	60,97 %	64,78 %	81,50 %	90,74 %
CEM/ CPA	7.5:2.5		62,08 %	69,55 %	
CEM/ CPA	8:2		59,15 %	61,09 %	
CEM/ CPA	8,5:1,5	37,78 %	45,01 %	49,82 %	55,71 %

Tabla 5. 25. Resultados de % fijación de cal a diferentes edades con CPA.

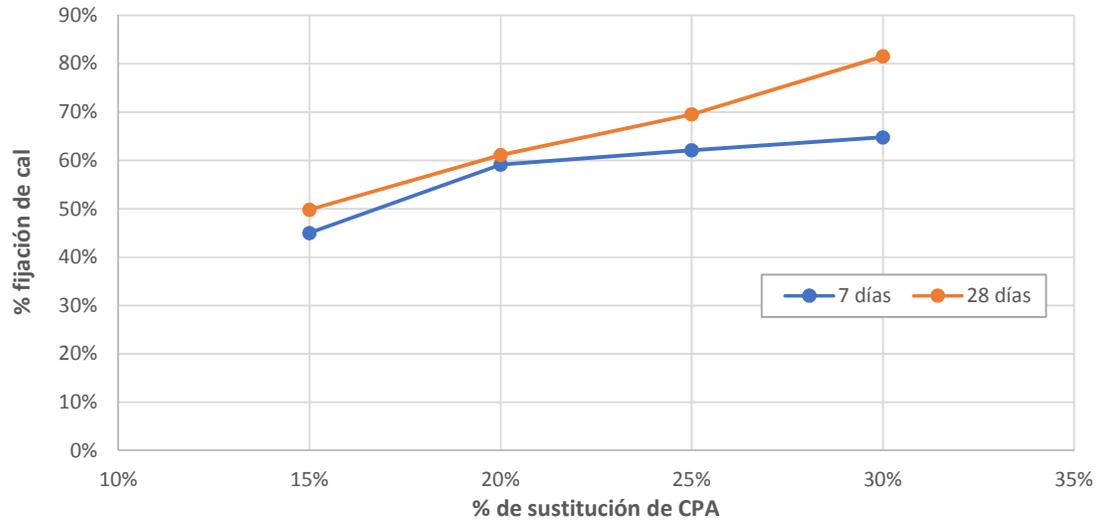


Figura 5. 39. % de fijación de cal vs % de sustitución de CPA en las pastas estudiadas

Finalmente se determinó el porcentaje de agua combinada de hidratos generados a distintas edades y las proporciones mencionadas (Tabla 5.26.), que reafirman lo ya comentado.

	CPA	3 DÍAS	7 DÍAS	28 DÍAS	90 DÍAS
CEM/CPA	7:3	14,36 %	15,88 %	17,18 %	22,86 %
CEM/CPA	7.5:2.5		17,05 %	21,05 %	
CEM/CPA	8:2		17,92 %	21,58 %	
CEM/CPA	8,5:1,5	15,73 %	15,49 %	17,33 %	21,22 %

Tabla 5. 26. Resultados de % Agua combinada de hidratos a diferentes edades con CPA.

5.2.3.2.3. PASTAS DE CEMENTO CON SUSTITUCIÓN POR CENIZA DE PAJA DE ARROZ LAVADA

Para determinar, si eliminando una cantidad importante de cloruros y sustancias solubles de la ceniza, su reactividad podría verse modificada, también se realizaron las mismas pastas con la ceniza lavada CPAL. En las siguientes figuras se puede visualizar las curvas DTG de las pastas realizadas con CPAL.

CEM/ CPAL 7:3

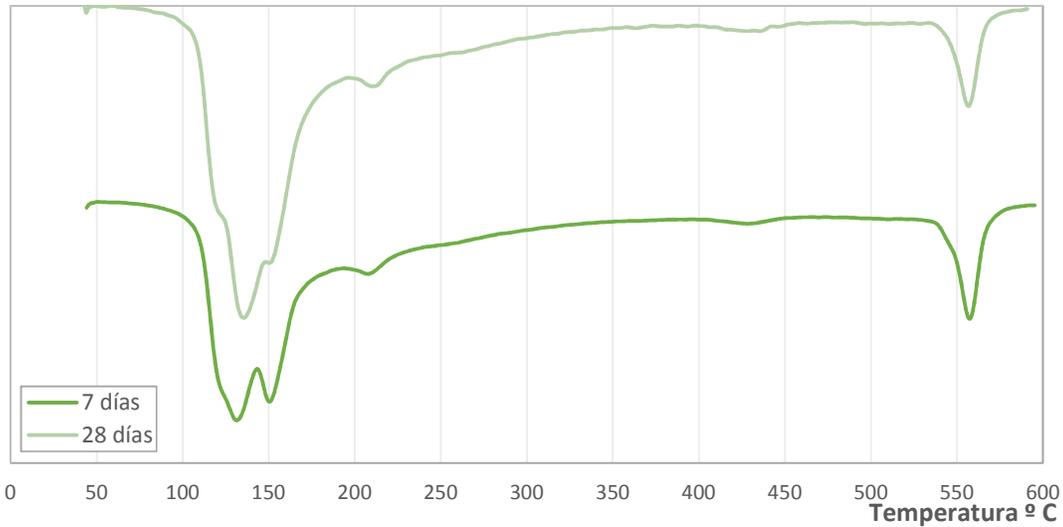


Figura 5. 40. Curva DTG de pasta de CEM/ CPAL 7:3 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.

CEM/ CPAL 2,5:7,5

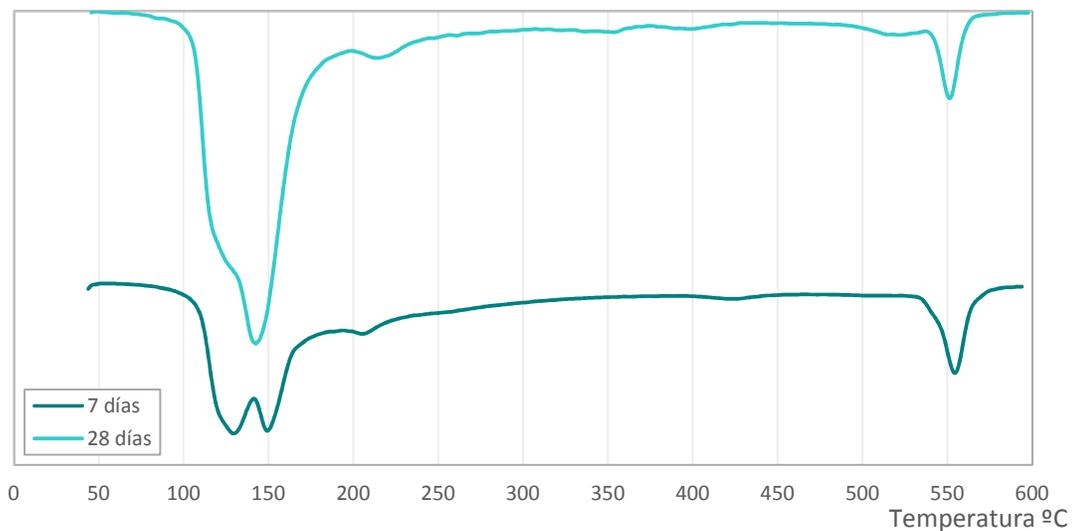


Figura 5. 41. Curva DTG de pasta de CEM/ CPAL 7,5:2,5 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.

CEM/CPAL 8:2

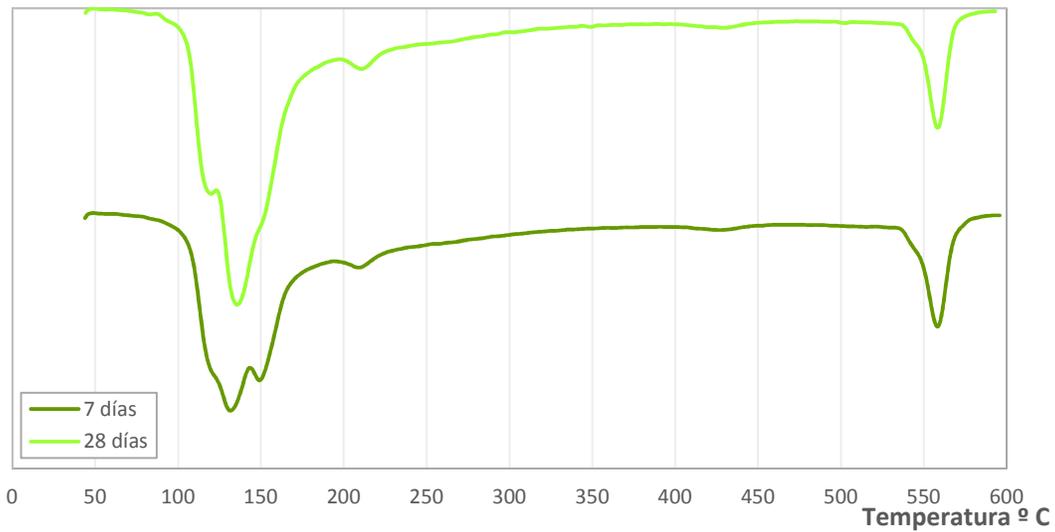


Figura 5. 42. Curva DTG de pasta de CEM/CPAL 8:2 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.

CEM/CPA 8,5:1,5

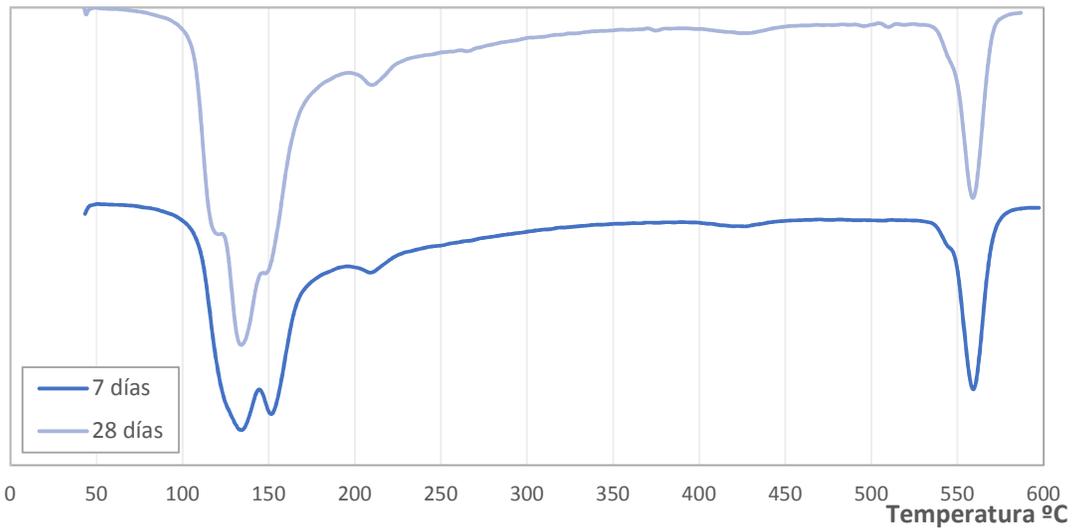


Figura 5. 43. Curva DTG de pasta de CEM/CPAL 8,5:1,5 de ceniza de paja de arroz lavada a diferentes edades de curado.

Los resultados de porcentaje de fijación de cal se detallan a continuación:

	CPAL	7 DÍAS	28 DÍAS
CEM/CPAL	7:3	37,77 %	48,83 %
CEM/CPAL	7,5:2,5	33,33 %	59,10 %
CEM/CPAL	8:2	27,27 %	31,14 %
CEM/CPAL	8,5:1,5	14,88 %	13,91 %

Tabla 5. 27. Resultados de % fijación de cal a diferentes edades con CPAL lavada



En comparación con la muestra 1 CPA (*Tabla 5.25.*), se nota una disminución importante en el porcentaje de fijación de cal en todas las pastas, aproximadamente del 50% en edades tempranas. En principio, cabría esperar el comportamiento contrario, ya que deberíamos estar enriqueciendo la muestra en materiales reactivos al eliminar las sales solubles. Parece que estas sales tienen un papel importante en la fijación de cal. Podría ser debido a la formación de yeso por los sulfatos presentes en la muestra o facilitando la disolución de la ceniza en la mezcla acelerando la reacción puzolánica. Este aspecto necesita de investigaciones más profundas; quizás un estudio de las pastas por DRX u otras técnicas, para tratar de entender este comportamiento.

Por último, los cálculos del porcentaje de agua combinada de hidratos se indican en la *Tabla 5.28.* en los cuales no se han producido cambios significativos y siguen la misma tendencia, se puede apreciar un ligero aumento a todas las edades.

	CPAL	7 DÍAS	28 DÍAS
CEM/CPAL	7:3	16,67 %	20,65 %
CEM/CPAL	7,5:2,5	16,83 %	25,83 %
CEM/CPAL	8:2	17,75 %	21,89 %
CEM/CPAL	8,5:1,5	16,94 %	20,73 %

Tabla 5. 28. Resultados de % Agua combinada de hidratos a diferentes edades con CPAL lavada

5.2.4.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE CAMPO (FESEM)

Para completar el estudio de pastas, se muestran, a continuación, algunas micrografías realizadas por FESEM tanto de cal como de cemento.

5.2.4.1 PASTAS DE CAL

5.2.4.1.1. PASTAS CAL/CPA EN RELACIÓN 1:3

A continuación, se presenta una comparación de microscopías de pastas de CAL/CPA relación 1:3 realizadas con ceniza de paja de arroz lavada y sin lavar curadas a 28 días. En primer lugar, se mostrarán las correspondientes a las pastas de cal empleando la ceniza sin lavar. En la micrografía primera se observa la presencia de geles tipo gel C-S-H, pero se con otras formas cristalinas en toda la pasta. Estas formaciones cristalinas aparecen a lo largo de toda la pasta de manera mayoritaria en toda su extensión. Son cristales de tamaño superior a las 10 micras y que tras realizar un análisis por edx se muestra que son cristales de cloruro potásico (KCl). Dato que está en concordancia con la ya conocida presencia masiva de cloruros en la muestra.

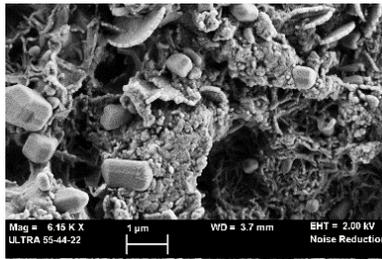


Figura 5.44.1 Mag= 6.15 KX 1 µm

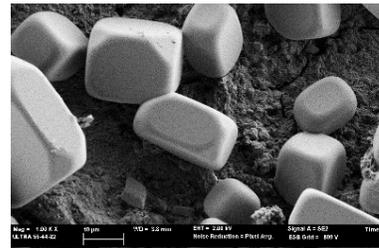


Figura 5.44.2 Mag= 1.00 KX 10 µm

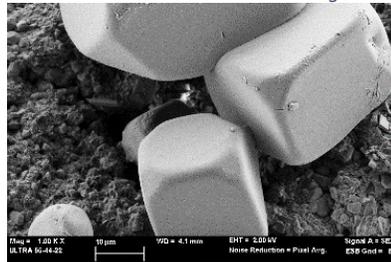


Figura 5.44.3 Mag= 1.00 KX 10 µm

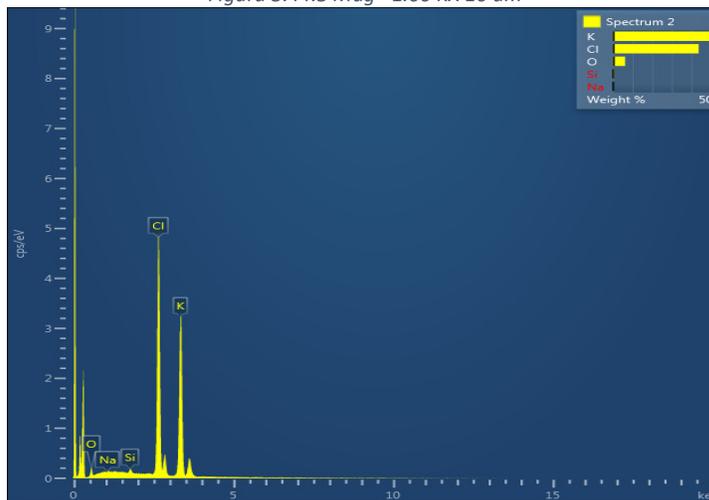


Figura 5.44.4 Espectro edx

Figura 5. 44 Microscopía de Pastas de CAL/CPA 1:3 no lavada.

A continuación, se muestran las micrografías de las pastas de cal, pero realizadas con la ceniza lavada. Como se puede apreciar el aspecto de las mismas es totalmente distinto a las anteriores. No se aprecia en ninguna de ellas la presencia de los cristales de cloruro potásico y en todas ellas se ve la existencia de un gel amorfo correspondiente al gel C-S-H. Producto mayoritario en estas pastas tal y como se observó en el apartado de termogravimetría. Con las micrografías de las pastas de cal con ceniza lavada se ha demostrado que el proceso de lavado es efectivo y logra eliminar gran parte de los cloruros.

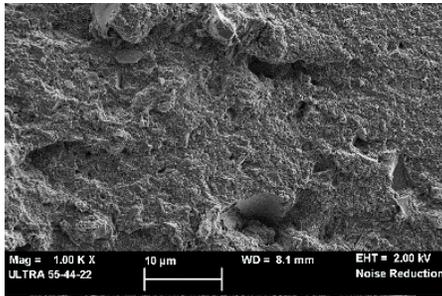


Figura 5.45.1 Mag= 1.00 KX 10 µm

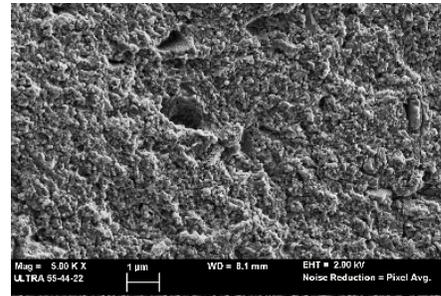


Figura 5.45.2 Mag= 5.00 KX 2 µm

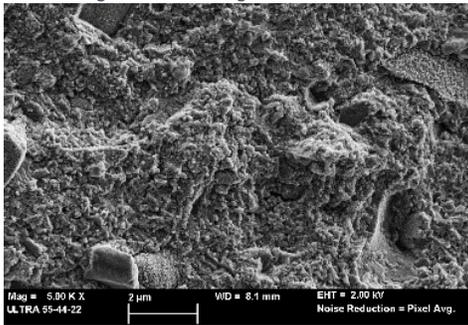


Figura 5.45.3 Mag= 15.00 KX 2 µm

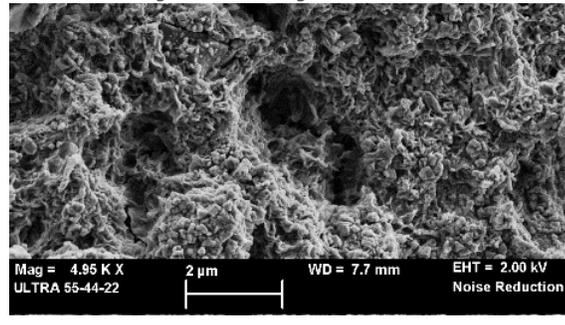


Figura 5.45.4 Mag= 4.95 KX 2 µm WD 7.7 mm 2

Figura 5. 45. Microscopía de Pastas de CAL/CPA 1:3 lavada

5.2.4.1.2. PASTAS CAL/CPA EN RELACIÓN 1:1

Se observa una comparación de microscopías de pastas de CAL/CPA relación 1:1 realizadas con ceniza de paja de arroz lavada y sin lavar curadas a 28 días. En donde a pesar que hay menor cantidad de ceniza de cáscara de arroz aún se puede visualizar también estructuras cristalinas, pero en este caso al hacer el edx la composición de los mismos se corresponde con el sulfato potásico. En el caso de la ceniza lavada no se observan dichos cristales y aparece como principal producto de hidratación el silicato cálcico hidratado.

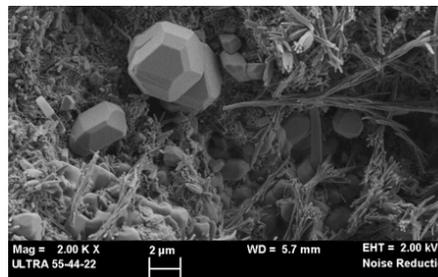


Figura 5.46.1 Mag= 2.00 KX 2 µm no lavada

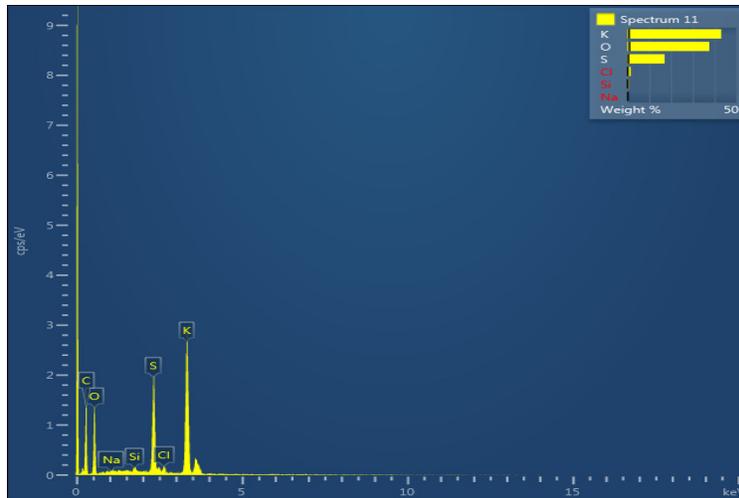


Figura 5.46.2 Espectro edx

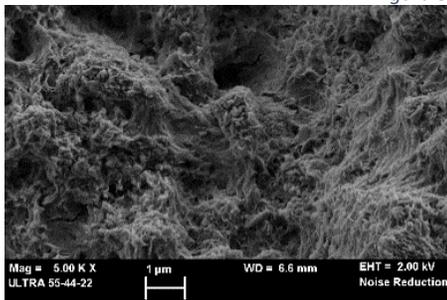


Figura 5.46.3 Mag= 5.00 KX 1 um lavada

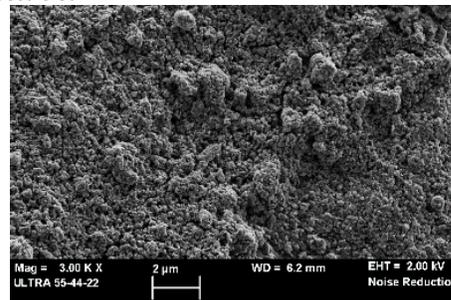


Figura 5.46.4 Mag= 3.00 KX 1 um lavada

Figura 5. 46. Microscopía de pastas de cal con ceniza de paja de arroz relación 1:1

5.2.4.2 PASTAS DE CEMENTO PORTLAND

5.2.4.2.1. PASTA CONTROL CON CEMENTO PORTLAND

Se muestra una serie de micrografías obtenidas por FESEM en las Figuras 5.42 se puede apreciar la estructura habitual de una pasta de cemento Portland curado durante 28 días. En estas imágenes se pueden identificar la presencia de productos formados durante la hidratación del cemento Portland, como son la etringita (agujas), Portlandita (laminillas) y gel C-S-H (estructura amorfa).

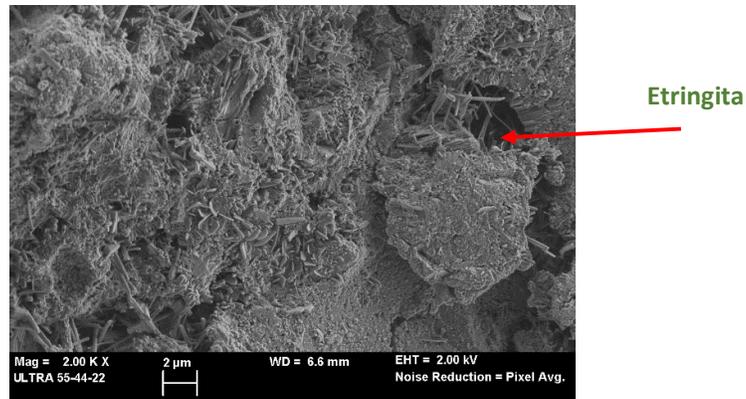


Figura 5.47.1 Mag= 2.00 KX 2 um

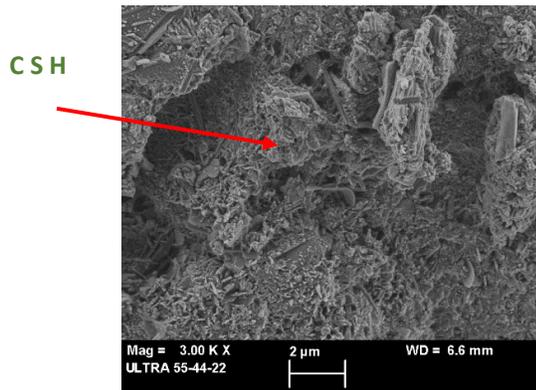


Figura 5.47.2 Mag= 3.00 KX 2 um

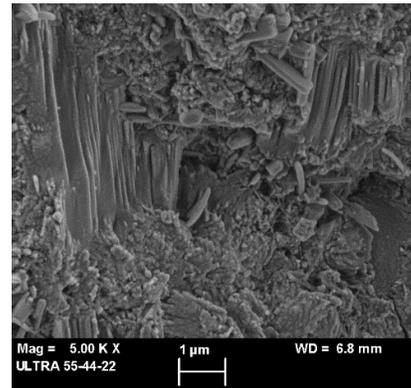


Figura 5.47.3 Mag= 5.00 KX 1 um

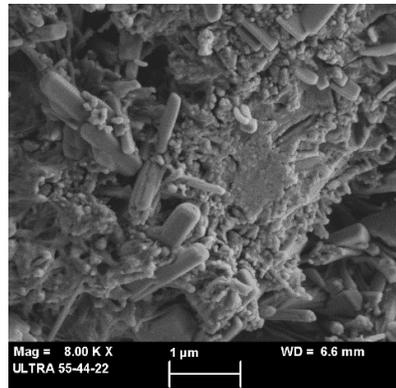


Figura 5.47. 4 Mag= 8.00 KX 1 um

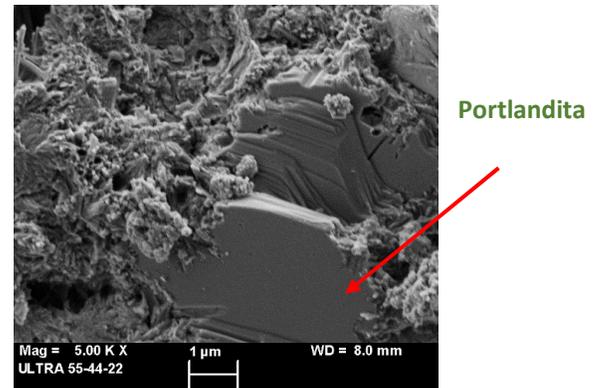


Figura 5.47.5 Mag= 5.00 KX 1 um

Figura 5. 47. Microscopía de la pasta control con cemento Portland.

5.2.4.2.2. PASTAS DE CEM/CPA EN RELACIÓ 7:3

En las pastas de cemento y ceniza de paja de arroz además de los compuestos esperados como son la etringita (agujas), Portlandita (laminillas) y gel C-S-H (estructura amorfa), también se observa la formación de otros elementos en forma de cristales más planos que pueden tratarse de silicoaluminatos cálcicos hidratados. En la ceniza no lavada se siguen viendo cristales que contiene potasio y azufre.

Las muestras lavadas no muestran la presencia de cristales que contengan potasio.

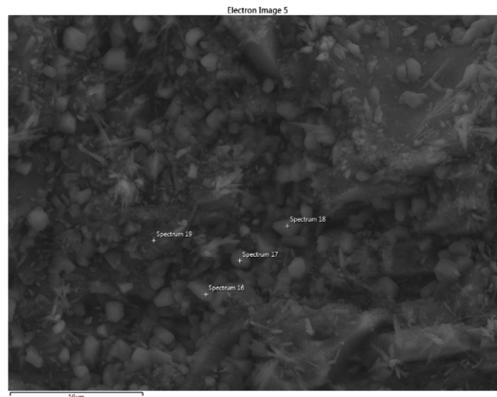


Figura 5.48.1 10 µm no lavada

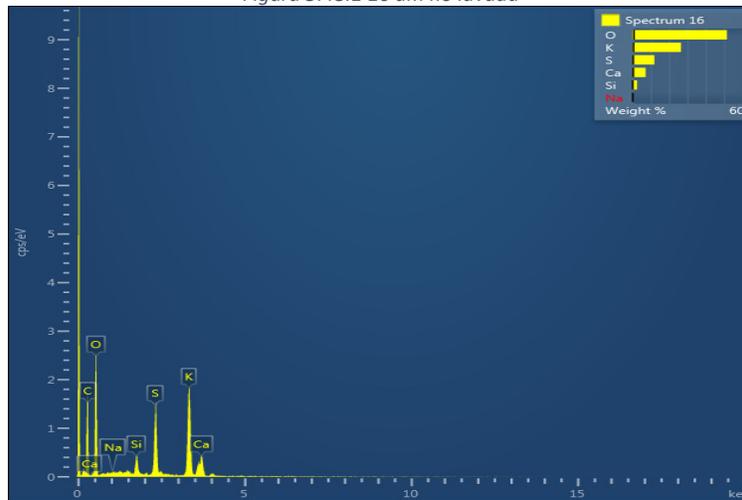


Figura 5.48.2 Espectro de la foto 5.46.1

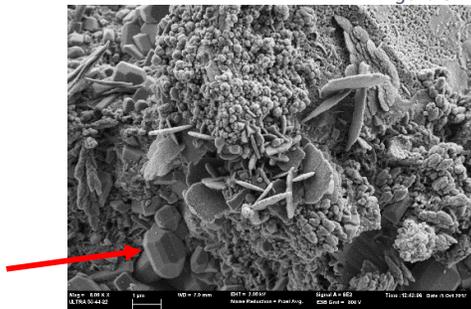


Figura 5.48.3 Mag= 3.00 KX 2 µm no lavada



Figura 5.48.4 Mag= 7.00 KX 1 µm no lavada

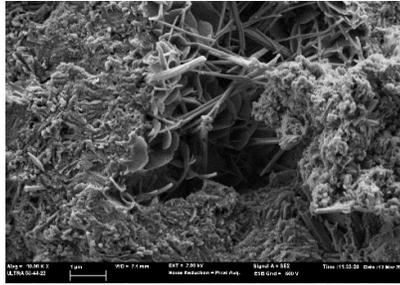


Figura 5.48.5 Mag= 10.00 KX 1 um lavada

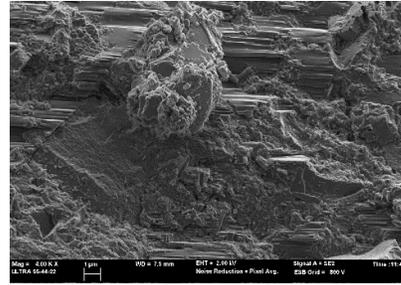


Figura 5.48.6 Mag= 4.00 KX 1 um lavada

Figura 5. 48. Microscopía de pastas de cemento Portland con ceniza de paja de arroz CEM/CPA 7:3

5.2.4.2.3. PASTA DE CEM /CPA 7,5: 2,5

Finalmente, en la pasta de CEM/CPA 7,5:2,5 también se realizó una comparación entre la muestra de ceniza de paja de arroz lavada y sin lavar. Se puede observar que en la muestra con ceniza no lavada se siguen formando siguen viendo cristales que contiene potasio y azufre.

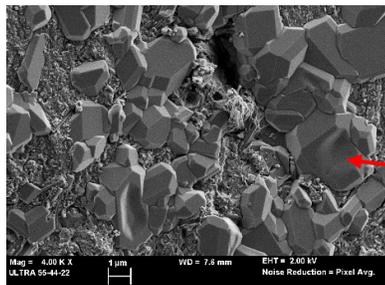


Figura 5.49.1 Mag= 4.00 KX 1 um no lavada

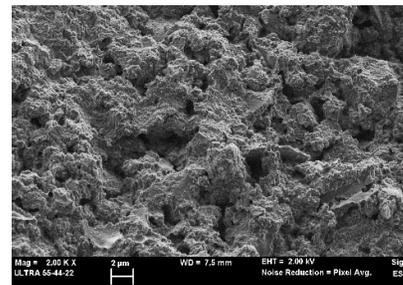


Figura 5.49.2 Mag= 2.00 KX 2 um lavada

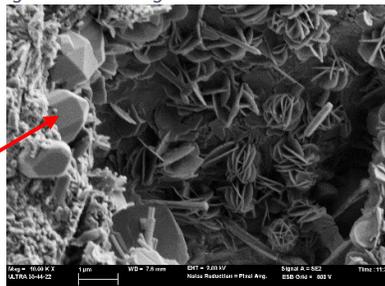


Figura 5.49.3 Mag= 10.00 KX 1 um no lavada

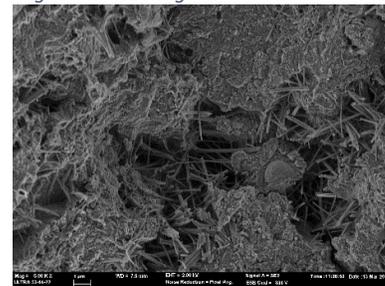


Figura 5.49.4 Mag= 15.00 KX 1 um lavada

Figura 5. 49. Microscopía de pastas de cemento Portland con ceniza de paja de arroz CEM/CPA 7,5: 2,5

5.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

El uso de materiales puzolánicos tiene uno o más efectos conocidos en las matrices cementicias. Para el tipo de material como es la ceniza de paja de arroz y la composición que posee, esta genera reducción de la Portlandita producida en la hidratación del cemento, por la reacción de los componentes reactivos de la puzolana. Esta reacción entre la puzolana y la Portlandita se traduce en la aparición de mayores cantidades de hidratos principalmente del tipo CSH, que suponen una reducción de la porosidad de la matriz cementante y mejora de la resistencia mecánica como consecuencia del aumento en la cantidad de hidratos y del refinamiento de la estructura porosa [10].

La influencia de la sustitución de ceniza de paja de arroz en morteros de cemento Portland en el desarrollo de las resistencias mecánicas a compresión y flexión, se estudió en probetas prismáticas de 40 x 40 x 160 mm, siguiendo la normativa *UNE EN 196-1* [11]. La dosificación empleada se detalla en la *Tabla 5.29*. los materiales utilizados se detallan en el *apartado 4.1*.

Los porcentajes seleccionados corresponde al abanico de porcentajes evaluados en los métodos de evaluación puzolánicos, se tomaron los valores de los extremos del rango ya estudiado.

<i>Mortero</i>	<i>Cemento</i>	<i>CPA</i>	<i>Agua</i>	<i>Arena</i>
<i>Control</i>	450 g	-	225 g	1350 g
<i>CPA 15%</i>	382,5 g	67,5 g	225 g	1350 g
<i>CPA 30%</i>	315 g	135 g	225 g	1350 g

Tabla 5. 29. Dosificación de los morteros evaluados con CPA.

5.3.1. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

La resistencia a flexión de los morteros se determinó aplicando la norma *UNE-EN 196-1*[11] y al igual que el resto, se llevó a cabo el período de análisis a 3, 7, 28 y 90 días. Los ensayos se realizaron sobre un mínimo de 3 tres probetas, con objeto de disponer de resultados representativos resumidos en la *Tabla 5.30*.

EDAD	CONTROL	CPA 15%	CPA 30%
3 días	5,91 ± 0,33 MPa	6,18 ± 0,21 MPa	5,30 ± 0,34 MPa
7 días	7,65 ± 0,06 MPa	6,73 ± 0,39 MPa	5,61 ± 0,30 MPa
28 días	7,97 ± 0,12 MPa	7,03 ± 0,24 MPa	6,91 ± 0,43 MPa
98 días	8,52 ± 0,11 MPa	8,37 ± 0,19 MPa	6,96 ± 0,48 MPa

Tabla 5. 30. Resistencia a flexión de los morteros elaborados con CPA.

Centrando la atención en los valores de resistencia a flexión obtenidos para los distintos morteros con CPA, éstos quedan representados en la *Figura 5.50*. Los datos obtenidos, muestran que las resistencias de los morteros con el 15% de CPA muestran resistencias similares al mortero control, mientras que se aprecia una ligera disminución para los morteros con el 30% de CPA.

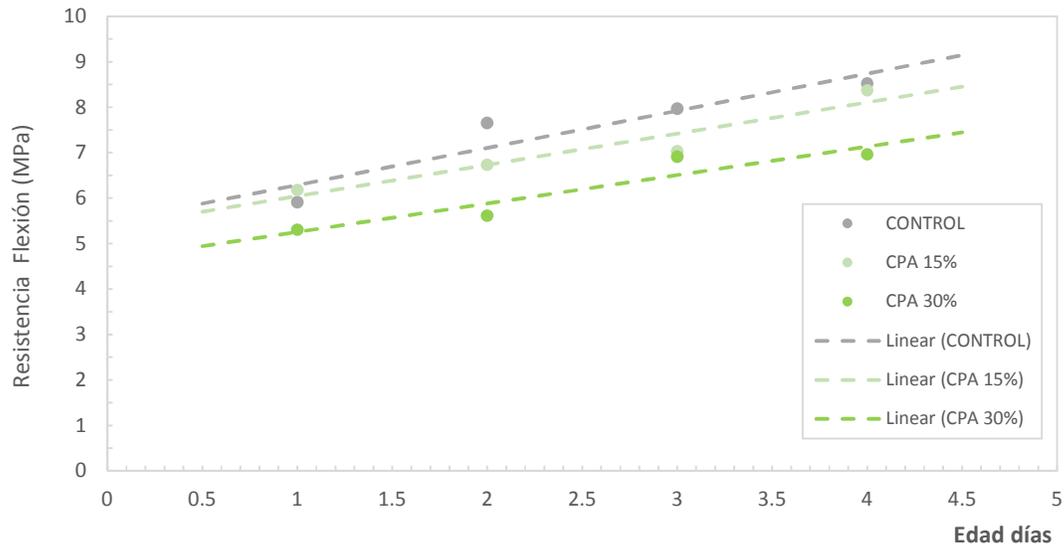


Figura 5. 50. Representación gráfica de la resistencia a la flexión de morteros.

5.3.2. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

En la *Tabla 5.31*. se recogen los valores de resistencia a compresión evaluados según la normativa *UNE EN 196-1 [11]*. En líneas generales, se puede decir que, a cortos tiempos de curado (3 días), los morteros con sustitución por ceniza de paja de arroz presentan valores de resistencia ligeramente inferiores al mortero control en edades tempranas.

A edades mayores (28 y 90 días) Sin embargo, los morteros con una sustitución de un 15% de CPA desde los 3 días de curado dan resistencias muy similares al mortero control y a partir de los 28 días ya supera dicha resistencia. Con un porcentaje de sustitución de un 30% de CPA no es hasta 98 días cuando supera la resistencia del mortero control.

EDAD	CONTROL	CPA 15%	CPA 30%
3 días	41,98 ± 1,09 MPa	40,91 ± 1,24 MPa	33,92 ± 1,15 MPa
7 días	48,46 ± 1,01 MPa	47,57 ± 1,32 MPa	40,43 ± 1,91 MPa
28 días	50,99 ± 1,86 MPa	54,03 ± 1,36 MPa	47,49 ± 1,52 MPa
98 días	56,17 ± 1,47 MPa	61,20 ± 1,32 MPa	60,41 ± 1,30 MPa

Tabla 5. 31. Cuadro resumen de Resistencias a Compresión a diferentes edades de la CPA.

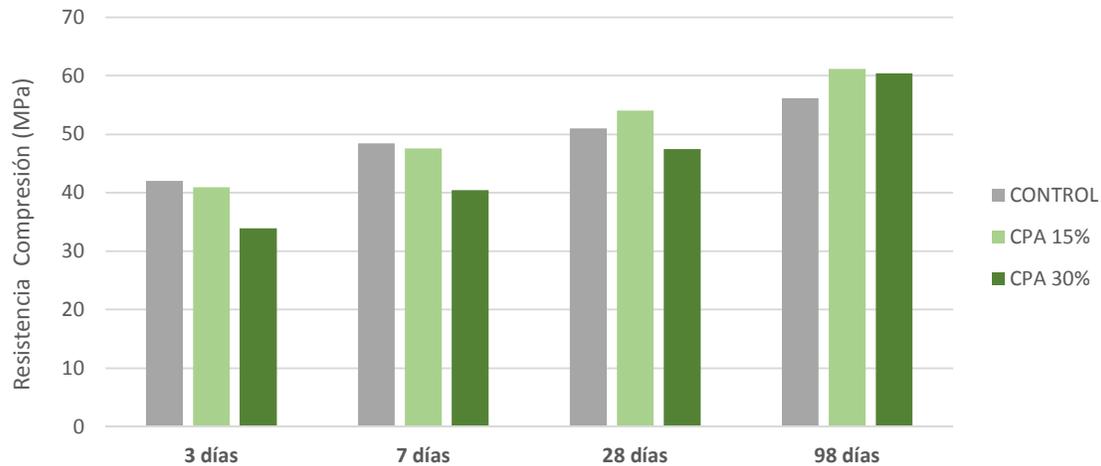


Figura 5. 51. Resistencia a compresión de los morteros evaluados con CPA.

5.3.1.1. ÍNDICE DE ACTIVIDAD RESISTENTE

Una manera de valorar el aporte a la resistencia del material puzolánico es calcular el índice de actividad resistente. Este índice de actividad está especificado para cenizas volantes y con una sustitución del 25% del cemento Portland. La norma nos *UNE EN 450-1*[2] nos indica que el índice de actividad a 28 días y a 90 días no debe ser inferior al 75% y al 85% respectivamente. Se realizó este análisis para verificar el aporte de la ceniza de paja de arroz a la resistencia mecánica y a su vez comparándolo con una de las adiciones más utilizadas, aunque la normativa indica que estos criterios de aceptación son para una mezcla con 25% de sustitución los porcentajes evaluados (15% , 30%) permiten obtener mayor información sobre el material.

El índice de actividad resistente se obtiene de la siguiente forma:

$$A_d = \frac{R_{C_{\text{mortero evaluado}}}}{R_{C_{\text{mortero control}}}} \cdot 100$$

EDAD (días)	CPA 15%	CPA 30%
3 días	97,45	80,79
7 días	98,16	83,41
28 días	105,97	93,15
98 días	108,95	107,54

Tabla 5. 32. Índice de Actividad Resistente de morteros con CPA.

Los resultados obtenidos y mostrados en *Tabla 5.32.* son muy importantes, ya que nos indican que, a pesar de no haber usado el porcentaje del 25%, para ambos porcentajes de sustitución el material cumple holgadamente lo solicitado en la normativa *UNE EN 450-1*, y podría ser clasificado como material puzolánico para su uso en hormigones. De hecho, da valores más altos alrededor de un 8% más de índice de actividad, de los que habitualmente da a estas edades la ceniza volante, puzolana ampliamente utilizada y que se considera de reactividad media-alta a edades de curado largas[12].

5.3.1.2. MEDIDAS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN GENERALES

Con las medidas de resistencias a compresión se puede obtener mucha información, no solo el cumplimiento de la normativa sino con el comportamiento y el desarrollo de resistencias del material evaluado. Se ha realizado un ajuste logarítmico Figura 5. 52. sobre los datos de resistencia a la compresión resumidos en la *Tabla 5.31*, formada por la siguiente estructura:

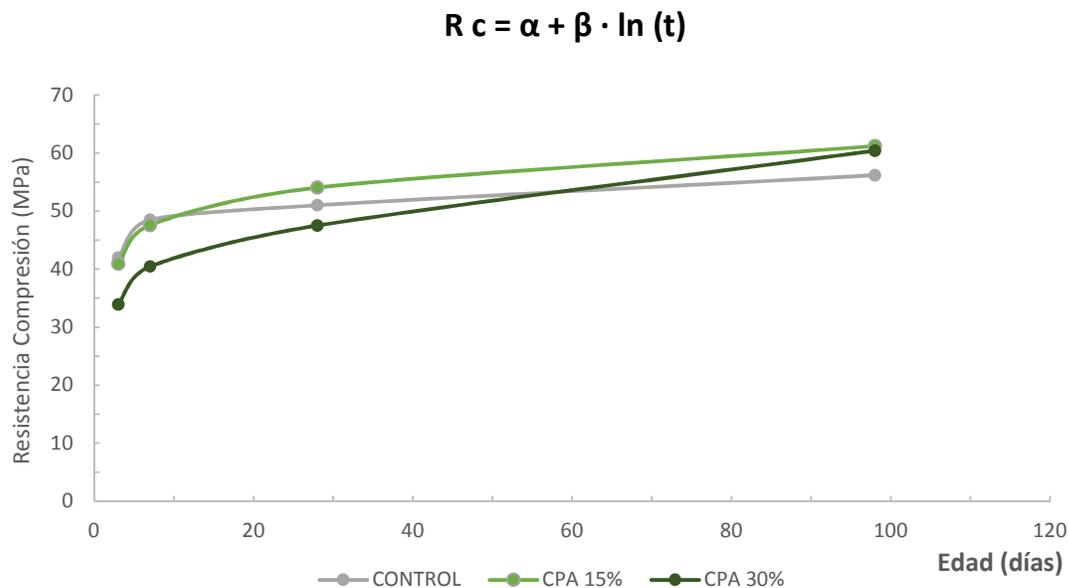


Figura 5. 52. Representación gráfica para evaluación de comportamiento de desarrollo de resistencias.

Como se puede apreciar en la *Tabla 5.33*. lo valores de α van disminuyendo con respecto al mortero control, en una ecuación logarítmica esto genera que la curva se desplace verticalmente hacia abajo indicando menores valores de resistencia a la compresión a edades tempranas. Por otro lado, tenemos que el parámetro β va en aumento con respecto al control lo que indican con el tiempo el desarrollo de resistencias de los morteros estudiados superará el mortero control. De esta manera se confirma nuevamente el efecto del material puzolánico a largo plazo.

MORTERO	α	β	R^2
CONTROL	39,20	3,72	0,94
CPA 15%	35,48	5,64	0,99
CPA 30%	25,54	7,31	0,98

Tabla 5. 33. Resumen de ajuste logaritmo de los morteros evaluados.

Por último, indicar que no se pudieron realizar morteros con CPAL, como hubiera sido deseable, por falta de tiempo en la realización de esta tesina. Es uno de los procesos que debe investigarse más profundamente.

5.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Roselló, L. Soriano, M. P. Santamarina, J. L. Akasaki, J. Monzó, and J. Payá, "Rice straw ash A potential pozzolanic supplementary material for cementing systems," *Ind. Crops Prod.*, vol. 103, pp. 39–50, 2017.
- [2] UNE EN 450-1, "Cenizas volantes para hormigón Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad," *AENOR*, p. 34, 2013.
- [3] V. Della, I. Kuhn, and D. Hotza, "Rice husk ash as an alternate source for active silica production," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 818–821, 2002.
- [4] 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," *Cem. Concr. Res.*, vol. 61–62, pp. 20–27, 2014.
- [5] UNE 80225, "Métodos de ensayo de cementos Análisis químico Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes," *AENOR*, p. 12, 2012.
- [6] UNE EN 196-2, "Métodos de ensayo de cementos Parte 2: Análisis químico de cementos," *AENOR*, p. 78, 2014.
- [7] 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," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 227–231, 2001.
- [8] M. M. Tashima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)," Universitat Politècnica de València, 2012.
- [9] UNE-EN 196-5, "Métodos de ensayo de cementos Parte 5: Ensayo de puzolanidad para los cementos puzolánicos," *AENOR*, p. 16, 2011.
- [10] J. M. Cruz, J. Payá, L. F. Lalinde, and I. C. Fita, "Evaluación de las propiedades eléctricas de morteros de cemento con puzolanas," *Mater. Construcción*, vol. 61, no. 301, pp. 7–26, 2011.
- [11] UNE - EN 196-1, "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencia mecánicas," *AENOR*, p. 36, 2005.
- [12] M. Islam and S. Islam, "Strength Behaviour of Mortar Using Fly Ash as Partial Replacement of Cement," vol. 1, no. 3, pp. 98–106, 2012.

VI. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES

6.1. CONCLUSIONES FINALES

Se ha estudiado la ceniza de paja de arroz para su posible uso en mezclas cementantes. A continuación, se muestran las principales conclusiones a las que se han llegado en el estudio.

- La composición de la ceniza de paja de arroz muestra un 52% de óxido de silicio y la suma de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 no supera el 75%. También se encontró óxido de potasio 12,05% y un 3,52% de Cl^- , elementos que podrían modificar su reactividad. El residuo insoluble de la muestra fue del 63,08% y el contenido en sílice amorfa el 51,7%.
- Se ha determinado mediante análisis químico que esta ceniza de paja arroz contenía una gran cantidad de cloruros solubles, 4,7% Cl^- por gramo de muestra, que sobrepasan los límites establecidos en la normativa *UNE EN 450-1*. Este dato se debe tener en cuenta a la hora de su uso como sustituto del cemento.
- Debido al contenido en cloruros, se han realizado algunos ensayos, con la ceniza lavada para eliminar los productos solubles y la mayor parte de los cloruros presentes.
- La difracción de rayos X muestra una desviación de la línea base en el intervalo $2\theta=15^\circ-35^\circ$, lo cual sugiere la presencia de material amorfo. Este hecho es más visible en la muestra de ceniza de paja de arroz lavada. En el difractograma de la ceniza de paja de arroz sin lavar se puede observar que el compuesto cristalino mayoritario es la silvina, acorde a la presencia de cloruros de la muestra. También se visualiza compuestos asociados a la sílice, como cuarzo y cristobalita. Al analizar la muestra lavada hay una gran diferencia con respecto a la muestra original ya que desaparece los picos correspondientes a la silvina y la línea base, presenta una gran desviación.
- La reactividad puzolánica se evaluó por tres métodos distintos, medidas de conductividad, Ensayo de Frattini y evaluación por termogravimetría de pastas de cal/ceniza y cemento/ceniza. Las medidas de conductividad y pH de suspensiones acuosas CAL/ CPA en distintas proporciones y a una temperatura de 60°C , a lo largo de 7 días, mostraron que las mezclas evaluadas presentaron una elevada pérdida de conductividad, para relaciones inferiores a 4:6 lo que indicaría un alto grado de reactividad puzolánica.
- El ensayo normalizado de Frattini dio negativo para los porcentajes de 5% y 10% de sustitución; indeterminado en 15%; pero, por otro lado, dio positivo para los valores de 20% y 25%, permitiéndonos establecer porcentajes de sustitución óptimos para mezclas con cemento Portland. Los resultados fueron consistentes a 8 días y a 15 días. En el caso de la ceniza lavada, los resultados fueron similares, obteniendo también un resultado negativo con el 10% de ceniza.
- El estudio de la reactividad de pastas cal/ceniza y cemento Portland-ceniza mediante análisis termogravimétrico, nos determinó el carácter puzolánico del material, constatándose una fijación de hidróxido cálcico alta y la formación del silicato cálcico hidratado como principal producto de hidratación.
- Finalmente se verificó la influencia del material en las propiedades mecánicas de morteros de cemento Portland. La resistencia a compresión de los morteros que contenían ceniza de paja de arroz, a edades tempranas eran ligeramente menores al mortero control, pero con el paso del tiempo superaron la resistencia del mortero control especialmente a la edad de 90 días.



- Los índices de actividad resistente obtenidos, fueron mayores al 80% desde el 3er día de curado, y para el caso del 15% de CPA superan el 100% a los 28 días, comprobándose así que la reactividad puzolánica de este material queda patente en las propiedades mecánicas.

De forma general se puede concluir, que las cenizas estudiadas presentan reactividad puzolánica alta y buenas prestaciones mecánicas. El contenido en cloruros debe tenerse en cuenta a la hora de incorporarlo en morteros y hormigones de cemento Portland.

6.2. PROPUESTAS PARA FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

El presente trabajo presenta una caracterización y evaluación puzolánica de un material del cual aún no hay mucha bibliografía, por lo que existen muchas áreas por investigar y deben ser exploradas en trabajos futuros. A continuación, se enumeran algunas de las posibles líneas de investigación que pueden ser desarrolladas para profundizar más sobre este material:

- Estudio de medidas mecánicas en morteros de cemento Portland con ceniza de paja de arroz lavada, para ver la influencia de cloruros solubles en las características mecánicas.
- Estudio de un método más eficaz para conseguir eliminar los cloruros de la ceniza de paja de arroz.
- Estudio de otras variables en estos morteros como la porosidad, influencia de cloruros en la reacción puzolánica mediante otras técnicas y estudios de corrosión.
- Estudio de estos morteros con ceniza de paja de arroz mediante métodos no destructivos como ultrasonidos o métodos de vibración y comparación con morteros preparados con la ceniza lavada.
- Utilización de la ceniza de paja de arroz, como fuente de sílice en la preparación de morteros de activación alcalina
- Efecto del uso de la ceniza de paja de arroz en la durabilidad de mezclas con cemento Portland