



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**E.P.S. DE LINARES
INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL Y
DE LOS MATERIALES**

TESIS DOCTORAL

•

**VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES Y
AGROINDUSTRIALES PARA LA OBTENCIÓN DE
NUEVOS MATERIALES CERÁMICOS Y
GEOPOLIMÉRICOS**

**PRESENTADA POR:
EDUARDO BONET MARTÍNEZ**

**DIRIGIDA POR:
LUIS PÉREZ VILLAREJO
EULOGIO CASTRO GALIANO**

JAÉN, MARZO DE 2022

CONTENIDO

0. Tesis por compendio de artículos.	1
1. Resumen-Abstract	4
2. Introducción. Objetivos y estructura de la tesis.	7
2.1. Introducción.	7
2.2. Objetivos de la tesis	13
2.3. Estructura de la tesis	14
3. Sector cerámico.	15
3.1. Materiales cerámicos.	16
3.2. Situación del sector cerámico en España.	16
3.3. Proceso cerámico	17
3.4. Aplicaciones de los materiales cerámicos en la valoración de residuos	19
4. Geopolímeros	21
4.1. Terminología y estructura.	22
4.2. Fuente de aluminosilicatos	24
4.3. Activador alcalino	24
4.4. Reacción de geopolimerización	25
4.4.1 Mecanismos de reacción	25
5. Materias primas	28
5.1. Arcilla	29
5.2. Caolín	29
5.3. Residuos industriales	29
5.3.1 Residuos industriales del aluminio	29
5.3.2 Lodo rojo	31
5.4. Residuos agroindustriales	33
5.4.1 Cenizas de cascarilla de arroz	33
5.4.2 Cenizas de biomasa	34
6. Materiales y métodos	37
6.1. Recepción y acondicionamientos de las materias primas	38
6.1.1 Arcilla	38
6.1.2 Caolín	39
6.1.3 Residuos industriales y agroindustriales	40
6.2. Técnicas de caracterización de las materias primas usadas en la fabricación de materiales cerámicos y geopoliméricos	41
6.2.1 Difracción de rayos X	41
6.2.2 Fluorescencia de rayos X	42
6.2.3 Análisis térmico	42
6.2.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)	44

6.3.	Obtención y caracterización de los materiales	45
6.3.1	Preparación de las piezas cerámicas.	45
6.3.2	Caracterización tecnológica de las piezas cerámicas.	50
6.3.3	Preparación de geopolímeros	57
6.3.4	Caracterización tecnológica de las piezas geopoliméricas	60
7.	Discusión y resultados	62
7.1.	Geopolímeros o materiales activados alcalinamente	63
7.1.1	Inorganic Polymers synthesized using biomass ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system.	63
7.1.2	Biomass fly ash and aluminium industry slags-based geopolymers	71
7.1.3	Effect of olive-pine bottom ash on properties of geopolymers based on metakaolin	80
7.2.	Materiales cerámicos.	92
7.2.1.	Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ materials valuing biomass ash from olive pomace.	92
7.2.2.	Manufacture of sustainable clay bricks using waste from secondary aluminum recycling as raw materials	95
8.	Conclusiones	104
8.1.	Inorganic Polymers synthesized using biomass ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system.	105
8.2.	Biomass fly ash and aluminium industry slags-based geopolymers	105
8.3.	Effect of olive-pine bottom ash on properties of geopolymers based on metakaolin	105
8.4.	Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ materials valuing biomass ash from olive pomace.	106
8.5.	Manufacture of sustainable clay bricks using waste from secondary aluminum recycling as raw materials	106
8.6.	Conclusiones generales.	107
8.7.	Futuras investigaciones.	108
9.	Bibliografía	110

Anexo 1. Artículos aceptados y publicados

Anexo 2. Otras contribuciones.

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Consumo y emisiones del aluminio primario y secundario

Tabla 2. Residuos procedentes del proceso de segunda fusión del aluminio

Tabla 3. Nomenclatura piezas cerámicas de escoria negra de siderúrgica

Tabla 4. Nomenclatura piezas cerámicas de cenizas de polvo de filtro de la industria secundaria del aluminio

Tabla 5. Nomenclatura piezas cerámicas de cenizas volantes de biomasa

Tabla 6. Composición química, expresadas como óxidos, de las materias primas empleadas en la síntesis de geopolímeros, obtenidas mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

Tabla 7. Composiciones, en porcentaje en peso, de las cinco formulaciones diseñadas y la nomenclatura usada.

Tabla 8. Resultados de concentración de los lixiviados para las muestras de MK y para las cuatro series de geopolímeros diseñados.

Tabla 9. Composición química, en porcentaje de óxidos, de las materias primas, metacaolín (MK), escorias de la industria del aluminio (AIS) y cenizas volante de biomasa (FBA), obtenidas por Fluorescencia de Rayos X (XRF).

Tabla 10. Tabla de composiciones, en porcentaje en peso, en materias primas de las cinco formulaciones de geopolímeros preparadas.

Tabla 11. Tabla de composiciones, en porcentaje en peso, en materias primas de las cinco formulaciones de geopolímeros preparadas, así como otros parámetros usados en la formulación.

Tabla 12. Composición química de la ceniza de fondo de biomasa y del metacaolín.

Tabla 13. Composición química de la ceniza de fondo de biomasa y del metacaolín

Tabla 14. Composición química de la ceniza de fondo de biomasa y de la arcilla.

Tabla 15. Propiedades tecnológicas de los materiales cerámicos composites.

Tabla 16. Composición química del polvo de filtro de aluminio y la mezcla de arcilla

Tabla 17. Propiedades tecnológicas de los materiales sinterizados.

Tabla 18. Área superficial BET, área de microporo, volumen acumulativo de poros BJH y diámetro de poro promedio BJH para las diferentes series de materiales cerámicos

Tabla 19. Resultados del test de lixiviación (en ppb) TCLP de las muestras sinterizadas con diferentes porcentajes de AFD. Última columna, concentraciones máximas reguladas por la Environmental Protection Agency (USEPA)

LISTADO DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama para la obtención de un producto cerámico
- Figura 2.** Diagrama proceso cerámico
- Figura 3.** Diagrama de las etapas de formación de un geopolímero
- Figura 4.** Diferentes sistemas de geopolímeros basados en el número de unidades de siloxo Si-O
- Figura 5.** Diagrama proceso geopolimerización
- Figura 6.** Diagrama mecanismo de reacción geopolimérica
- Figura 7.** Esquema del proceso de alcalinización de los geopolímeros
- Figura 8.** Tasa de crecimiento del aluminio secundario con respecto al aluminio primario
- Figura 9.** Proceso productivo aluminio secundario
- Figura 10.** Diagrama proceso Bayer
- Figura 11.** Planta de procesamiento de arroz de Herba Rice Mills en San Juan de Aznalfarache (Sevilla).
- Figura 12.** Planta de biomasa de la empresa Aldebarán situada en Andújar (Jaén)
- Figura 13.** Planta de generación eléctrica con biomasa en Linares
- Figura 14.** Tipos de biomasa. Restos de poda del olivar, residuos forestales y orujillo.
- Figura 15.** Molino de bolas utilizado en la etapa de molienda de arcillas.
- Figura 16.** Arcilla molida con el molino de bolas
- Figura 17.** Molino de impacto de rotor Retsch®.
- Figura 18.** Equipo de tamizado Filtra Vibración® (izquierda) y tamiz de 150 μm de C.I.S.A. (derecha inferior).
- Figura 19.** Muestras de arcillas preparadas para la fabricación de piezas cerámicas
- Figura 20.** Caolín proveniente de Poveda de la Sierra antes de introducirlo en el horno.
- Figura 21.** Calcinación del caolín a 750°C obteniendo metacaolín.
- Figura 22.** Polvo de filtro de BEFESA ALUMINIO, S.L. y cenizas volantes La Loma.
- Figura 23.** Tamiz de acero inoxidable de luz 0,1mm de la marca Filtra.
- Figura 24.** Termograma diferencial (curva superior) y convencional (curva inferior)
- Figura 25.** Esquema que representa un dispositivo simple para realizar análisis térmico diferencial
- Figura 26.** Termograma análisis térmico diferencial
- Figura 27.** Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, Bruker® Tensor 27
- Figura 28.** Proceso fabricación piezas cerámicas

Figura 29. Amasadora estándar para morteros Mecanizados MEF, S.L.[®] (arriba) y mortero y machacador de porcelana, y cucharita con raspador de acero inoxidable (abajo)

Figura 30: Matriz de aluminio de 100 mm longitud x 50 mm

Figura 31. Matriz de 60 mm de longitud x 30 mm de ancho

Figura 32. Prensa hidráulica manual Mega[®] KSC 15.

Figura 33. Piezas conformadas con éxito en la matriz de aluminio con la prensa hidráulica

Figura 34. Estufa eléctrica de la marca Memmert[®] de aire ventilado

Figura 35. Horno de cámara Nabertherm[®].

Figura 36. Calibre de precisión $\pm 0,05$ mm para el dimensionado de las piezas cerámicas.

Figura 37. Colocación de las piezas en la estufa a una temperatura de 100°C.

Figura 38. Ensayo de absorción.

Figura 39. Estufa Memmert[®] UN55.

Figura 40. Balanza de precisión CB Complet[®].

Figura 41. Máquina universal de ensayos Shimadzu[®].

Figura 42. Pieza cerámica situada en el centro de los platos de compresión.

Figura 43. Esquema análisis por fisisorción de nitrógeno

Figura 44. Tipos de isothermas de adsorción

Figura 45. Proceso fabricación de materiales geopoliméricos

Figura 46. Recipiente de porcelana y espátula acero inoxidable

Figura 47. Mezcla y agitación de la fase líquida

Figura 48. Agitación mezcla sólida y fase líquida

Figura 49. Moldes cilíndrico y relleno de la pasta

Figura 50. Proceso de secado en estufa a 75°C durante 24 horas

Figura 51. Proceso de curado a temperatura ambiente

Figura 52. Muestras de geopolímeros antes y después del ensayo de resistencia a compresión

Figura 53. Muestras de geopolímeros de cascarilla de arroz con lodo rojo antes y después del ensayo de resistencia a compresión

Figura 54. Difractogramas de las materias primas: a) Metakaolín, b) Lodo rojo, y c) Ceniza de cascarilla de arroz. Leyenda Q: Cuarzo, H: Hematites, G: Gibbsita, Gt: Goethita, S: Sodalita, A: Anatasa, B: Boehmita, R: Rutilo, C: Cristobalita

Figura 55. Gráficas de resistencia a compresión de las cinco mezclas geopoliméricas diseñadas.

Figura 56. Micrografías obtenidas con microscopio electrónico de barrido, así como microanálisis (EDS) practicados a los geopolímeros RMRHA4 (a) y RMRHA1 (b).

Figura 57. Espectroscopía ATR-FTIR de los geopolímeros: a) RMRHA1 y b) MK, a diferentes edades de curado.

Figura 58. Difractogramas de los materiales obtenidos medidos a diferentes edades de curado: a) Metacaolín puro, b) Serie GP2, c) Serie GP3, y d) Serie GP4

Figura 59. Espectros de infrarrojo (ATR-FTIR) de los materiales obtenidos medidos a diferentes edades de curado: a) Metacaolín puro, b) Serie GP2, c) Serie GP3, y d) Serie GP4.

Figura 60. Micrografías electrónicas de barrido (MEB) y microanálisis (EDS) practicados de los geopolímeros obtenidos: a) MK, b) GP3, c) GP4, d) GP2 y e) f) GP1.

Figura 61. Los geopolímeros obtenidos, de izquierda a derecha (porcentajes en peso) 0 % OPBA, 25 % OPBA, 50 % OPBA, 75 % OPBA, 100 %OPBA.

Figura 62. Patrones de difracción de las materias primas empleadas en la formulación de los geopolímeros: a) metacaolín (MK) y b) ceniza de fondo de biomas (OPBA).

Figura 63. Distribución de tamaño de partícula de las materias primas.

Figura 64. Micrografías de las materias primas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis realizados

Figura 65. Espectros de infrarrojo (ATR-FTIR) de los materiales obtenidos medidos a 28 días de curado.

Figura 66. Difractogramas de los geopolímeros diseñados xMK-yOPBA y de las materias primas OPBA y MK.

Figura 67. Difractogramas de los geopolímeros 100MK-0OPBA, 50MK-50OPBA y 0MK-100OPBA donde se aprecia el halo de gel amorfo.

Figura 68. Evolución de la porosidad aparente y absorción de agua de las diferentes series de geopolímeros después de 28 días de curado.

Figura 69. Micrografías y análisis EDS de los geopolímeros 100MK-0OPBA, 50MK-50OPBA y 0MK-100OPBA tras 28 días de curado.

Figura 70. Evolución de la resistencia a compresión de las diferentes series de geopolímeros después de 28 días de curado.

Figura 71. Resistencia a compresión de los materiales cerámicos composites comparados con la absorción de agua, en función del porcentaje de ceniza de biomasa añadida.

| **Figura 72.** Patrones de difracción de las materias primas: a) mezcla de arcillas y b) residuo AFD.

Figura 73. Evolución de la densidad y la absorción de agua de las diferentes series de materiales cerámicos obtenidos.

Figura 74. Micrografías SEM y microanálisis EDS en diferentes puntos de las muestras 100C, 90C-10AFD y 75C-25AFD

Figura 75. Resistencia a compresión de las piezas cerámicas en función del contenido en AFD.

Capítulo 0. Tesis por compendio de artículos.

0. Tesis por compendio de artículos.

La presente tesis doctoral se presenta como un compendio de trabajos previamente publicados.

A continuación, se detallan las referencias completas de los artículos que constituyen el cuerpo de la tesis:

1. Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Carrasco-Hurtado B., Bueno-Rodríguez S., Castro-Galiano E. 2018. Inorganic polymers synthesized using biomass ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system. *Materials Letters* 225, 161-166. Índice de impacto 3,019. Ranking: 101/293 (Q2) Materials Science, Multidisciplinary
2. Pérez-Villarejo L., Bonet-Martínez E., Eliche-Quesada D., Sánchez-Soto P.J., Rincón-López J.M^a, Castro-Galiano E. 2018. Biomass fly ash and aluminium industry slags-based geopolymers. *Materials Letters* 229, 6-12. Índice de impacto 3,057. Ranking: 132/314 (Q2) Materials Science, Multidisciplinary
3. Bonet-Martínez E., Garcia-Cobo P., Castro-Galiano E., Eliche-Quesada D. 2019. Effect of Olive-Pine Bottom Ash on Properties of Geopolymers Base on Metakaolin. *Materials* 2020, 13, 901. Índice de impacto 3,019. Ranking: 101/293 (Q2) Materials Science, Multidisciplinary
4. Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Sánchez-Soto P.J., Carrasco-Hurtado B., Castro-Galiano E. 2018. Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ materials valuing biomass ash from olive pomace. *Materials Letters* 229, 21-25. Índice de impacto 3,019. Ranking: 101/293 (Q2) Materials Science, Multidisciplinary
5. Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Castro-Galiano E. 2018. Manufacture of sustainable clay bricks using as secondary raw material waste from secondary aluminium recycling. *Materials* 11 (2018) 2439. Índice de impacto 2,972. Ranking: 102/293 (Q2) Materials Science, Multidisciplinary

Además, durante el periodo de doctorando se han obtenido las siguientes contribuciones científicas:

1. Eliche-Quesada D., Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Castro-Galiano E., 2021. Effect of illitic clay substitution on geopolymer synthesis as alternative of metakaolin. *Journal of Materials in Civil Engineering* 33 (5) (2021) 04021072. Índice de impacto 3,266. Ranking: 45/136 (Q2) Engineering, Civil.
2. Eliche-Quesada D., Calero-Rodriguez A., Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Sánchez-Soto P.J., 2021. Geopolymers made from metakaolin sources, partially replaced by Spanish clays and biomass bottom ash. *Journal of Building Engineering* 40 (2021) 102761. Índice de impacto 2,972. Ranking: 71/377 (Q1) Materials Science, Multidisciplinary
3. Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., 2020. Inorganic geopolymers synthesized using black clay as precursors based on kaolinitic system. ISBN: 978-84-9927-554-3, 139-140.
4. Bonet-Martínez E., Lopez-Mora C., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., 2020. Alkali-Activated materials formulated from olive grove biomass fly. ISBN: 978-84-9927-554-3, 141-142.
5. Aissou, S., Bouzidi N., Cornier L., Bonet-Martínez, E. 2018. Improvement of mechanical and optical properties of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glasses based on dune sand. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 57 (2018) 221-230.
6. Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Bonet-Martínez E., Sánchez-Soto P.J. 2017. Eco-cemento sostenible en el medio ambiente como visión de futuro. *Cuadernos de didáctica. Medio Ambiente y sociedad*. ISBN: 978-84-16966-43-1.
7. Eliche-Quesada D., Garcia-Cobo, P., Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Castro-Galiano, E. 2020. Sustainable geopolymers from metakaolin and olive-pine bottom ash. ISBN: 978-84-9927-554-3, 89-90.

Capítulo 1. Resumen-Abstract.

1. Resumen.

La presente tesis doctoral se ha desarrollado en el seno del Grupo de Investigación de Ingeniería Química y Ambiental (TEP-233) de la Universidad de Jaén.

El trabajo de investigación llevado a cabo consiste en la incorporación y valorización de diferentes residuos industriales y agroindustriales para la obtención y caracterización, tanto de materiales cerámicos como de materiales cementantes geopoliméricos.

Entre los residuos que se han investigado se encuentran las cenizas volantes y de fondo procedentes de biomásas, principalmente del olivar; cenizas de cascarillas de arroz; lodo rojo procedente del procesamiento de la bauxita al proceso Bayer; y el polvo de filtro procedentes del proceso de reciclaje del aluminio.

Esta idea surge debido a la problemática ambiental que supone la adecuada gestión de los residuos industriales y agroindustriales. La forma en que se ha estado resolviendo el problema del vertido de estos residuos al medio ha estado condicionada por razones económicas, depositándose en vertederos cerca del lugar de extracción o tratamiento, por lo que son necesarias otras acciones correctoras, como es la valorización de los mismos.

Además, la mayoría de los residuos usados en el trabajo de investigación, ya comentados, proceden del entorno de la Universidad de Jaén. En concreto, nos encontramos en una región donde predomina el cultivo del olivar, generándose en las labores agrícolas gran cantidad de poda de olivar, que presenta una limitada aplicación industrial y queda por lo general dispersa en los campos, en donde suele triturarse y esparcirse en el terreno, o bien, se elimina mediante su quema en pequeños fuegos, con los consiguientes impactos ambientales negativos asociados. También nos encontramos con Bailén como uno de los mayores productores nacionales de cerámica estructural para la construcción debido a la gran cantidad de arcillas carbonatadas Neógenas de la Depresión del Guadalquivir. O el caso de las cenizas procedentes de la cascarilla de arroz, ya que Andalucía es la mayor productora de arroz de España.

Los resultados obtenidos relevan el potencial uso de los residuos utilizados para la fabricación de materiales geopoliméricos y de ladrillos convencionales. Con los beneficios económicos y ambientales que se derivarían de la valorización de estos residuos.

1. Abstract.

The present Doctoral Thesis has been developed within the Chemical and Environmental Engineering research group at the University of Jaén.

The purpose of the research study presented herein is the incorporation and valorization of distinct industrial and agro-industrial wastes to obtain and characterize both ceramic materials and geopolymer cementitious materials.

Among the wastes here investigated are biomass fly ash and biomass bottom ash from the olive grove, rice husk ash, bauxite residue generated during the processing of bauxite into alumina using the Bayer process, and aluminum filter dust produced during the aluminum recycling process.

This idea arises due to the environmental problems that the proper management of industrial and agro-industrial waste implies. To date, waste management has been conditioned by economic factors and the waste has been dumped in landfills near the extraction or treatment site. Therefore, new corrective actions such as the valuation of landfill site are necessary to ensure proper waste management.

In addition, most of waste used in this research work come from University of Jaén environment. Specifically, it is a region where olive cultivation is predominant and therefore olive tree pruning wastes (OTPW) are produced in vast amount. Since its poor potential for industrial applications, OPTW are usually set on fire in the fields after the harvest of the olive fruits, enriching the atmosphere with greenhouse gasses. On the other hand, Bailén is one of the national largest producers of structural ceramic for construction due to the large amount of Neogene carbonate clays from the Guadalquivir Depression. Finally, University of Jaén environment is also rich in rice husk ash as Andalusia is the Spanish largest producer of rice.

The results obtained in the present study uncover a potential novel use of these wastes for the manufacture of geopolymer materials and conventional brick, and the potential economic and environmental benefits derived from the valorization these wastes.

Capítulo 2. Introducción. Objetivos y estructura de la tesis.

2. Introducción. Objetivos y estructura de la tesis.

2.1. Introducción.

La línea de investigación propuesta en esta Tesis Doctoral se encuentra enmarcada dentro de las líneas prioritarias de la UE en el programa Horizon 2020, concretamente dentro de la acción: Climate action, environment, Resource efficiency and raw material, WASTE-3-2014: Recycling of raw materials from product and building. Se ha pretendido poner a disposición de la industria de la construcción una alternativa fiable, innovadora y ecológica para la producción de geopolímeros y nuevos materiales cerámicos, así como proporcionar un beneficio al medio ambiente, reduciendo la cantidad de residuos que se depositan en vertedero y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

Los resultados obtenidos nos indican que los residuos estudiados han generado materiales cerámicos con propiedades mecánicas interesantes que pueden constituir una alternativa interesante a los productos actuales de la industria cerámica. Combinan, por un lado, propiedades mecánicas atractivas y de otro, suponen un ahorro de doble tipo: económico puesto que se reduce el consumo de materias primas y, medioambiental porque incorporan residuos industriales y agroindustriales que son valorizados y que quedan inertizados en la matriz cerámica evitando que sean lixiviados a medio ambiente.

En cuanto a los materiales geopoliméricos o materiales activados alcalinamente, su fabricación ofrece una alternativa real a la fabricación de materiales conglomerantes de tipo cemento clínker usados en construcción, al proponer un mecanismo diferente para su fraguado y endurecimiento, la activación alcalina, que supone una ruta química diferente de la que usa el clínker de cemento para endurecer, una reacción de hidratación. Este hecho en sí entraña una novedad, pero es que además el proceso de clinkerización supone alcanzar temperaturas del orden de los 1400 °C, con lo conlleva en gasto económico en combustibles de origen fósil y las emisiones de gases contaminantes y de efecto invernadero que generan. La activación alcalina que necesitan los geopolímeros para endurecer siempre es inferior a los 100 °C.

La economía circular

Conceptos como el de Economía circular, (pilar fundamental de la Comisión Europea en su estrategia económica estructural Europa 2020) en donde se obliga a una reducción de la eliminación a vertedero y a aumentar el reciclado de residuos), el desafío

de la gestión sostenible de los residuos industriales y/o agroindustriales para combatir problemas críticos como son el cambio climático y la escasez de recursos naturales; políticas de la Unión Europea en materia medioambiental, donde se promueve la minimización, el reciclado y, sobre todo, la valorización de los residuos; todos ellos han sido la base de esta línea de investigación partiendo de varios estudios que han demostrado que materiales base como los cerámicos, polímeros o cementos son los más adecuados para conseguir la inertización y neutralización de los residuos por encapsulamiento en su matriz.

El concepto de sostenibilidad se comienza a usar con la creciente evidencia de importantes riesgos medioambientales a nivel mundial como son el cambio climático, agotamiento de la capa de ozono, pérdida de biodiversidad o alteración del ciclo del nitrógeno. Todos estos riesgos están siendo investigados desde la década de los 60, planteando la cuestión de si la prosperidad y tendencias actuales se pueden mantener en el futuro (Clarck et al., 2005) (Rockstrom et al., 2009).

La comisión Brundtland proporcionó la definición más comúnmente aceptada de sostenibilidad: "el desarrollo que cumple las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades" (Brundtland et al., 1987).

La sostenibilidad se abre al alcance de múltiples expectativas tales como qué debe desarrollarse y lo que debe mantenerse, por cuanto tiempo y para el beneficio de quién (Acero et al., 2014). Al mismo tiempo que la sostenibilidad ha alentado una reflexión sobre cómo expandir la prosperidad intrageneracional preservando al mismo tiempo los sistemas de soporte vital necesarios para satisfacer las necesidades futuras.

Por otro lado, el concepto de Economía Circular ha estado ganando impulso desde finales de la década de 1970 (Ellen MacArthur Foundation, 2013a). Varios autores, como Andersen et al., (2007), Ghisellini et al. (2016), y Su et al. (2013) atribuyen la introducción del concepto a Pearce y Turner et al., (1989), que describen la tierra como un sistema cerrado y circular con una limitada capacidad de asimilación e infiere de esto que la economía y el medio ambiente deberían coexistir en equilibrio.

La definición más reconocida ha sido enmarcada por la Ellen MacArthur Foundation (Ellen MacArthur Foundation, 2013b), presentando la Economía Circular como "una economía industrial que es restaurativa o regenerativa por intención y diseño". Con este enfoque, el concepto de residuo desaparece, ya que sus componentes vuelven a formar parte de ciclos industriales con un consumo mínimo de energía. Los componentes de los desechos que son de origen orgánico serán biodegradados, mientras que aquellos que son de origen tecnológico o industrial se reutilizarán de manera directa y con un

bajo costo de energía. La esencia es cerrar el ciclo de vida de los productos, es decir, pasar de un modelo lineal de la economía (producir, usar y descartar) a uno que es circular, como ocurre en la naturaleza. Geng y Doberstein, describen la Economía Circular como la "realización de un ciclo cerrado de flujo de materiales en todo el sistema económico" (Geng et al., 2008). Webster agrega que "una economía circular es restaurativa por diseño, y que tiene como objetivo mantener productos, componentes y materiales en su mayor utilidad y valor, en todo momento" (Webster et al., 2015). Bocken et al. (2016) la define como "Estrategias de diseño y modelos de negocio que están desacelerando, cerrando, y estrechando los bucles de recursos".

El concepto también ha ganado atracción en los políticos, influyendo a gobiernos y agencias intergubernamentales a nivel regional, nacional e internacional. Alemania fue un pionero en la integración de la economía circular en las leyes nacionales con la promulgación en 1996 del informe "Closed Substance Cycle and Waste". Estas políticas fueron seguidas por Japón en 2002 con la "Ley Básica para el Establecimiento de una Sociedad de Reciclaje" (METI, 2004), y por la República Popular China en 2009 con la "Ley de promoción de la economía circular de China" (Lieder et al., 2016).

La Unión Europea también han incorporado entre sus políticas la Economía Circular, siendo la más notable la Estrategia de Economía Circular de la UE de 2015 (European Commission, 2015). Los últimos documentos de la UE se centran en fomentar el reciclado y las estrategias de recuperación de un producto a lo largo de su ciclo de vida (Reichel et al., 2016; Elia et al., 2017).

Valorización de residuos

Tomando como base la sostenibilidad y la economía circular, la valorización de residuos juega un papel fundamental.

La definición de valorización que proporciona la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados es: "cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general".

La actividad de las industrias primarias genera una gran cantidad de residuos que son altamente contaminantes. Una vez producido el residuo ha de tratar de conseguir su reutilización sino total sí parcialmente en nuevos procesos productivos. Para ello, la industria de la construcción es un buen candidato para absorber gran cantidad de residuos y subproductos procedentes de otros sectores industriales (con el adecuado

acondicionamiento previo) debido, en primer lugar a la gran cantidad de materias primas que consume, en segundo lugar que la composición química de las mismas puede tener cierta variabilidad puesto que es capaz de admitir diversos materiales de composición silicoaluminatada, y tercer y no menos importante, es que es capaz de admitir una gran gama de calidades.

Por otro lado, los materiales de construcción inciden en el medio ambiente a lo largo de su ciclo de vida, desde la extracción y procesamiento de las materias primas, hasta el final de su vida útil y su tratamiento como residuo, pasando por los impactos de las fases de producción, que generalmente implican un proceso térmico, y la fase de uso de estos materiales en la edificación.

En el contexto actual de creciente escasez de recursos y la preocupación y conciencia sobre el cambio climático, el desarrollo de nuevos materiales basados en residuos procedentes de diferentes industrias ayuda a reducir el consumo de materias primas y de energía durante su manufactura y repercute en una mejora del ciclo de vida, con unas menores emisiones de CO₂ a la atmósfera y mejores propiedades. Las elevadas concentraciones de emisiones de CO₂ a la atmósfera afectan gravemente al clima y ecosistema de la Tierra causando graves impactos negativos. Estos problemas ambientales están llevando al estudio de tecnologías que permitan la reducción de estas emisiones.

Industria de la construcción

El sector cerámico en general está actualmente sufriendo una acusada crisis derivada de la gran dependencia energética y el alto coste de los combustibles fósiles, con la consiguiente contribución a las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

En el caso de los geopolímeros o materiales activados alcalinamente, una de las ventajas con respecto a los cementos y materiales cerámicos tradicionales, desde una perspectiva ambiental está, en gran parte, asociada con las emisiones de CO₂, ya que en el proceso de fabricación de geopolímeros las emisiones son muy inferiores.

Otra de las ventajas asociadas a la fabricación de geopolímeros es el ahorro y eficiencia energética que se produce en su proceso de fabricación. En cuanto a la fabricación de cemento, es necesario alcanzar una temperatura de clinkerización no inferior a los 1400 °C, y para producir materiales de arcilla cocida es necesario subir a temperaturas del orden de 850-1100 °C. Sin embargo, las reacciones de geopolimerización se realizan a temperatura ambiente, o aplicando temperaturas muy

inferiores a las anteriores, nunca superiores a 100 °C, para un adecuado fraguado y endurecimiento.

La industria de la construcción constituye un excelente sector para la absorción de grandes cantidades de residuos sólidos que pueden ser usados como materias primas, ya sea tal y como se generan o bien una vez sometidos a un cierto proceso de adecuación. Una de las ventajas de la construcción es que, al margen de poder absorber ingentes cantidades de materias primas, admite una gama bastante amplia de calidades, lo que permite confeccionar una vasta tabla de materiales cada uno con una calidad estandarizada y adecuada para un uso concreto. Varios estudios han encontrado que materiales base como polímeros, cementos y cerámicos son los más adecuados para conseguir la inertización y neutralización de los residuos por encapsulamiento en su matriz. Es el caso de los lodos de las plantas de tratamiento de las aguas residuales (Martínez-García et al., 2012) (Eliche-Quesada et al., 2011); del lodo rojo de la industria del aluminio (Pérez-Villarejo et al., 2012a); cenizas de la incineración de madera (Pérez-Villarejo et al., 2012b).

Con esta Tesis Doctoral se quiere avanzar en el estudio de la valorización de residuos industriales y agroindustriales como materia prima en la fabricación de materiales cerámicos y otros sistemas cementantes. Contamos con una sólida base documental sobre la que avanzar en el plan de trabajo, en la que una amplia gama de residuos está caracterizada al haber sido usados en trabajos previos. Estos recursos son fruto de trabajos anteriores de miembros del equipo de investigación, como la Tesis Doctoral con mención europea “Utilización de lodos rojos para la fabricación de nuevos materiales cerámicos y cementos belíticos” del Dr. D. Luis Pérez Villarejo defendida en 2013 o las investigaciones previas (M. A. Felipe-Sesé et al. 2011), (D. Eliche-Quesada et al. 2012), (L. Pérez-Villarejo et al. 2012), (C. Martínez-García et al. 2012), (L. Pérez-Villarejo et al. 2013), (J.A. De la Casa et al., 2009) y De la Casa y E. Castro, 2014).

A modo de resumen, por lo tanto, se puede concluir que el empleo en la construcción de nuevos productos cerámicos y geopoliméricos fabricados a partir de biomasas residuales generados en distintas actividades industriales, es una opción que encaja perfectamente con los principios del desarrollo sostenible, ya que supone una solución de valor que permite la reutilización de materiales que actualmente son considerados como residuos o subproductos y que, por otra parte, pueden otorgar al material cerámico mejores prestaciones de las que actualmente posee (menor conductividad térmica y acústica), reducción del consumo energético y de materias primas durante su fabricación, sin despreciar la reducción de los gases de efecto invernadero emitidos durante su proceso de fabricación.

Los residuos que se van a utilizar para la elaboración de estos materiales son los siguientes:

- Escorias: Se estudiarán escorias procedentes de la metalurgia del aluminio. En general, la composición en óxidos metálicos que constituyen estas escorias se asemeja a la composición de las materias primas cerámicas, aunque las diferentes proporciones de algunos de ellos, como los óxidos de calcio, hierro, aluminio, etc., pueden facilitar la obtención de productos con mejores prestaciones a menores temperaturas de cocción.
- Lodo rojo procedente del proceso de digestión de la bauxita que tiene lugar en la industria del aluminio para la obtención de alúmina.
- Cenizas procedentes de biomasa: se trata de **cenizas de fondo y volantes** procedentes de la quema de residuos del olivar entre los que se incluye restos de poda del olivar, alpeorujo, hueso de aceituna, así como de resto de pino; y cenizas procedentes de la combustión de la **cascarilla de arroz**. En general tienen una naturaleza orgánica y se utilizarán como materiales generadores de porosidad en los materiales cerámicos que puedan ser empleados para mejorar las propiedades de aislamiento térmico y/o acústico de los mismos.

2.2. Objetivos de la tesis

Los objetivos de la presente Tesis están encaminados a la resolución de la problemática ambiental planteada por los residuos generados por las diferentes industrias, en particular las de la industria secundaria del aluminio, la industria siderúrgica y los residuos agroindustriales.

Se ha establecido como **objetivo general** proponer un esquema eficiente de revalorización de residuos relevantes en Andalucía mediante su conversión en materiales cementantes o geoplíméricos y cerámicos.

Para la consecución de este objetivo general se han establecido los siguientes **objetivos específicos**:

- Valorar las posibilidades de utilización de residuos industriales y agroindustriales en la formulación de productos cerámicos o de materiales geoplíméricos.
- Determinar las propiedades mecánicas, químicas y microestructurales de los productos cerámicos y geoplíméricos fabricados con los residuos seleccionados.

- Evaluar las ventajas que ofrecen estos productos desde el punto de vista medioambiental.

2.3. Estructura de la tesis

Esta tesis está dividida en siete capítulos y un capítulo cero donde se especifica que la presente tesis se realiza por compendio de artículos, indicando los trabajos publicados y enviados.

En el primer capítulo se hace un resumen del trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis.

El segundo capítulo abarca la introducción (donde se desarrolla el concepto de Economía Circular y sostenibilidad como la base de esta tesis, lo que nos lleva a la valorización de residuos, centrándonos en la industria de la construcción para dicha valorización), los objetivos y una descripción de la estructura de esta tesis.

En el tercer capítulo se hace una descripción del sector cerámico en Europa y en España en profundidad, así como los métodos industriales de producción actuales de materiales cerámicos estructurales

En el capítulo cuarto se describen en detalle los materiales geopolímeros y sus mecanismos de formación.

El capítulo quinto está centrado en las materias primas que se han utilizado en este trabajo de investigación; con un análisis de los residuos industriales y agro-industriales empleados

El capítulo sexto profundiza en la metodología utilizada desde la recepción y acondicionamiento, así como la caracterización de las materias primas, hasta la preparación de las probetas y la caracterización de las mismas. En este capítulo se diferencian la recepción y acondicionamiento de las materias primas y el proceso de preparación de las probetas y su posterior caracterización tanto de las muestras cerámicas como de las piezas geopoliméricas.

En el capítulo séptimo se comparan los resultados obtenidos, diferenciando entre materiales cerámicos y geopoliméricos y se analiza la idoneidad de los mismos, mientras que, en el último capítulo, el octavo consta de las conclusiones, del alcance de los objetivos propuestos y de posibles trabajos futuros en esta línea de investigación.

Capítulo 3. Sector cerámico

3. Sector cerámico.

3.1. Materiales cerámicos.

El término "cerámica" proviene de la palabra griega "Keramiké", que significa "hecho de arcilla". Los productos cerámicos son artículos hechos por el hombre, que han sido primero moldeados o modelados y endurecidos permanentemente por el calor (Adams, 1961). Esta definición clásica de producto cerámico se puede simplificar como: "objeto moldeado con materias primas naturales plásticas y endurecido permanentemente por el calor". Pero también se puede generalizar como "el producto final de un proceso industrial (proceso cerámico) en el que se transforman y endurecen los materiales de partida (materias primas)".

Así, la industria cerámica es en algunas partes de España, uno de los principales motores de desarrollo económico como representan los casos de la baldosa cerámica y gres porcelánico de Castellón y los ladrillos cerámicos de construcción en Bailén (Jaén).

Químicamente, las cerámicas son compuestos inorgánicos cristalinos con fases amorfas-vítreas, existiendo dos tipos principales:

- Las cerámicas tradicionales: basadas en minerales de arcilla, sílice y feldespato. Son blandas y fáciles de moldear antes de su cocción. El proceso de cocido crea una fase vítrea que conecta a los otros componentes para dar lugar a ladrillos, porcelana, gres y tejas, entre otros productos.
- Las cerámicas técnicas: constan de componentes minerales puros, o casi puros, sintetizados por medio de reacciones químicas, siendo los más comunes la alúmina, el carburo de silicio, el nitruro de silicio, la magnesia, el carburo o el nitruro de boro y el carburo de tungsteno, entre otros.

En esta Tesis Doctoral va a centrarse en las cerámicas tradicionales y en su proceso de producción.

3.2. Situación del sector cerámico en España.

La industria cerámica en España es muy amplia y comprende varios sectores como son: esmaltes, porcelana artística, sanitarios, loza y artesanía, cerámica técnica, azulejos y baldosa, y por último cerámica estructural. Este último sector está formado por la fabricación de ladrillos, tejas, adoquín y pavimento cerámico, forjados, tabiques y muros, tableros para cubiertas, termoarcilla, y bovedilla.

La cerámica estructural en España ha reflejado un incremento del 2,6% de la facturación del sector en el 2018 respecto al año anterior. En el 2017 se alcanzaron unas ventas por valor de 3.597 millones de euros, de los cuales 2.727 provienen de ventas en el exterior. Esto convierte a España en el tercer exportador mundial. En cuanto a la producción, se mantiene constante, repitiendo los 530 millones de metros cuadrados de 2017, lo que sitúa a España como el quinto productor mundial (Deloitte, 2019).

3.3. Proceso cerámico

Dado que esta Tesis Doctoral se centra en la valoración de residuos industriales y/o agroindustriales para la fabricación, entre otros, de materiales cerámicos, en este apartado se va a describir el proceso de fabricación de los ladrillos cerámicos.

El proceso para la obtención de un producto cerámico consta de cinco etapas:

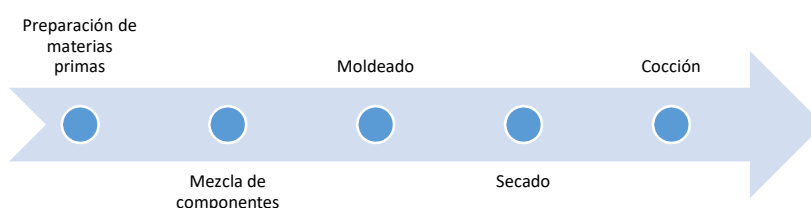


Figura 1. Diagrama para la obtención de un producto cerámico

1. Preparación de las materias primas:

Las materias primas procedentes de las canteras deben someterse a una serie de procesos como son:

- a) Pre-secado
- b) Pre-mezcla. Extracción selectiva de la arcilla en las canteras.
- c) Machacado y triturado. Para la primera machacada y trituración de arcillas se suelen utilizar grandes rodillos desmenuzadores dentados o grandes quebrantadores de mandíbulas, obteniéndose normalmente partículas de 2 mm o más. Para obtener tamaños de partícula menores, de aproximadamente 1 mm, la materia prima que se obtiene en la fase trituración se introduce en molinos de rodillos rotatorios de molturación. Y si se pretende una pulverización más fina se utilizan a continuación los molinos de bolas continuos o de carga.

- d) Tamizado. Para conseguir el tamaño de partícula deseado se emplean cribas vibratorias o utilizar clasificadores neumáticos basados en ciclones de separación.

2. Mezcla de componentes. Amasado y homogenización.

La mayoría de las operaciones de conformado cerámico requieren materias primas con un determinado contenido de agua, las cuales antes de la etapa de moldeado deben homogeneizarse tanto en las proporciones requeridas como en tamaño de partícula dependiendo de a qué sector van destinadas, si al sector de la cerámica estructural o al de las cerámicas técnicas.

3. Moldeado.

Los productos cerámicos son moldeados adicionando agua a las materias primas para transferirles un estado plástico que permita modificar su comportamiento reológico. Este moldeado se puede realizar de diversas maneras:

- Por extrusión. La arcilla es en primer lugar amasada con agua para conseguir la plasticidad adecuada y posteriormente, con la ayuda de un tornillo sinfín es empujada a una sección del extrusor donde se le aplica vacío para ayudar en la consolidación de la pieza, a continuación, es forzado a salir por la boquilla que le da su forma final..
- Por prensado. En este método se utiliza un portamatrices que es relleno de arcilla y al que se le aplica una determinada presión.

4. Secado.

Las piezas recién moldeadas se someten previamente al proceso de secado de forma lenta y gradual con el objeto de evitar fracturas en las piezas. Ya que si las piezas moldeadas se cocieran inmediatamente se romperían. Industrialmente se utilizan cámaras secaderos en los que se hace pasar aire caliente procedente del calor de recuperación de los hornos.

5. Cocción.

La cocción de las piezas cerámicas es el proceso fundamental en el proceso cerámico puesto que le confiere las propiedades mecánicas. La temperatura a la cual se obtiene la vitrificación varía según la mineralogía de la arcilla. Habitualmente las temperaturas que se alcanzan en el horno son del orden de 850-1100°C.

Los hornos más utilizados en la industria cerámica estructural son de tipo túnel, éstos pueden estar equipados con quemadores de combustibles fósiles (coque de petróleo micronizado), líquido (fuel-oíl) o gaseosos (gas natural).

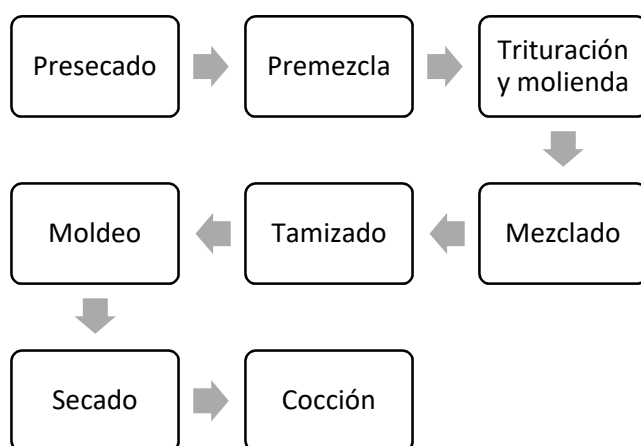


Figura 2. Diagrama proceso cerámico.

3.4. Aplicaciones de los materiales cerámicos en la valoración de residuos

Mucho se ha investigado sobre la posibilidad de producir materiales cerámicos utilizando tanto residuos municipales como residuos de industrias, agricultura y minería como materia prima. Tales como cenizas volantes, residuos de escoria, residuos de la construcción y demolición (RCD's), serrín de madera, residuos de algodón, polvo de piedra caliza, residuos de producción de papel, colillas de cigarrillos, té de desecho, ceniza de cáscara de arroz, polvo de horno de cemento entre otros. Entre los trabajos más destacados hay que señalar que, Tay utilizó lodos de plantas de tratamiento de agua y cenizas de lodo para la fabricación de materiales cerámicos (Tay et al., 1987). Chen estudió la viabilidad de utilizar relaves de hematita y cenizas volantes junto con arcilla para producir ladrillos (Chen et al., 2011). Menezes evaluó la posibilidad de usar desechos de serrín de granito como materias primas alternativas en la producción de ladrillos y azulejos de cerámica (Menezes et al., 2005). El-Mahllawy investigó la producción de ladrillos usando residuo de caolín fino combinado con granulado de

escoria de alto horno y residuo de granito y basalto (El-Mahllawy, et al., 2008). Aeslina investigó el reciclaje de colillas de cigarrillos en ladrillos de arcilla cocida (Aeslina et al., 2010). Rahman hizo ladrillos cocidos utilizando mezclas de arcilla y arena con diferentes porcentajes de ceniza de cáscara de arroz (Rahman, 1987).

Sengupta estudió la utilización del efluente del lodo de petróleo de las plantas de tratamiento en la fabricación de ladrillos de mampostería (Sengupta et al., 2002). Demir estudió la utilización de desecho de té procesado (PWT) junto con la arcilla para producir ladrillos (Demir, 2006). Dondi estudió la viabilidad de utilizar residuos de vidrio en la producción de ladrillos de arcilla (Dondi et al., 2009). Haiying investigó la utilización de las cenizas volantes resultantes del proceso de incineración de residuos sólidos municipales en la producción de ladrillos cerámicos (Haiying et al., 2011). Eliche-Quesada estudió la aplicación de una serie de desechos (serrín, tierra agotada de filtración de aceite, compost y mármol) junto con arcilla para producir ladrillos aligerados: (Eliche-Quesada et al., 2012b). Bilgin investigó la utilización del polvo de mármol residual como material aditivo en ladrillo industrial (Bilgin et al., 2012). Faria investigó el reciclaje de bagazo de caña de azúcar como materia prima para la producción de ladrillos de arcilla (Faria et al., 2012).

Capítulo 4. Geopolímeros

4. Geopolímeros

4.1. Terminología y estructura.

Según Davidovits, los geopolímeros son polímeros inorgánicos formados por la mezcla de aluminosilicatos con un hidróxido alcalino concentrado o un medio de silicato alcalino seguido de un proceso de curado a temperatura ambiente o a temperaturas comprendidas entre 20°C-100°C (Davidovits, 1994). Aunque otros autores han usado otras definiciones como la usada por Duxson que indica que los geopolímeros son hormigones poliméricos inorgánicos (Sofi et al., 2007, Duxson et al., 2007-b) o como cementos activados alcalinamente (Palomo et al., 1999).

Davidovits fue el primero en utilizar el término geopolímeros (Davidovits, 1989). Su nombre se debe a que son materiales geológicos que contienen aluminosilicatos, los cuales reaccionan con una solución alcalina formando un aglutinante a través de reacciones de policondensación.

El geopolímero tiene una estructura amorfa, semicristalina, con redes tridimensionales poliméricas Si-O-Al. La estructura del geopolímero clasifica los geopolímeros en tres formas básicas según sus relaciones Si/Al:

- Poli (silicato)
- Poli (silicato-siloxo)
- Poli (silicato-disiloxo)

El SiO_4 y el AlO_4 se unen alternativamente mediante el intercambio de todos los átomos de oxígeno con el aluminio en coordinación 4. Esto genera cargas negativas en el Al en coordinación IV que se equilibran con cationes Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ y H_3O^+ . La presencia de cationes es importante para mantener la neutralidad de la estructura (Khale et al., 2007), además de que se considera crucial para determinar la integridad del producto final.



Figura 3. Diagrama de las etapas de formación de un geopolímero

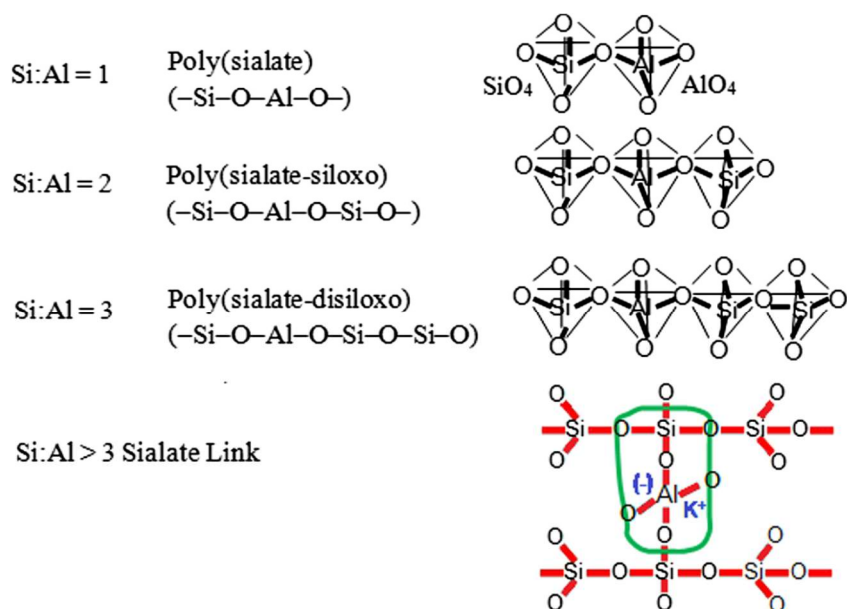


Figura 4. Diferentes sistemas de geopolímeros basados en el número de unidades de siloxo Si-O
(Davidovits, 2002)

La fórmula general empírica de los geopolímeros viene dada por:

$$M_n \{-(SiO_2)_z - AlO_2\} wH_2O$$

Dónde: **M**, es el catión (K^+ , Na^+ o Ca^{2+}); **n**, es el grado de policondensación; **Z**, es 1,2,3; **W**, es la cantidad de enlaces de agua.

4.2. Fuente de aluminosilicatos

La materia prima utilizada para la formulación de geopolímeros son los minerales que contengan aluminosilicatos, es decir ricos en alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2). Los aluminosilicatos se pueden encontrar abundantemente en la corteza terrestre. Para que estén disponibles para reaccionar cuando sean sometidos en condiciones de alcalinización, los minerales de aluminosilicatos deben estar en fase amorfa reactiva (Davidovits, 1991, Cioffi et al., 2009).

Desde que se está investigando con geopolímeros han sido muchas las materias primas ricas en aluminosilicatos que se han usado para su síntesis. En una primera etapa de desarrollo, la caolinita fue ampliamente utilizada (Davidovits, 1982), (Davidovits, 2002), (Davidovits, 1984), (Barbosa et al., 2000). Más tarde, las investigaciones se ampliaron a otras materias primas como arcillas calcinadas (Kong et al., 2007, Yunsheng et al., 2010), desechos industriales tales como cenizas (van Jaarsveld, 2000, Temuujin et al., 2010, Chindaprasirt et al., 2009, Hardjito et al., 2012), escorias (Wang et al., 1994, Cheng et al., 2003, Nath et al., 2014, Nazari et al., 2015), vidrio residual (Badanoiu et al., 2015, Torres-Carrasco et al., 2015), desechos de minas de cobre (Ahmari et al., 2012), etc.) y muchos otros aluminosilicatos naturales y artificiales como por ejemplo, zeolita (Villa et al., 2010) o polvo puro de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Zheng et al., 2015).

4.3. Activador alcalino

El activador alcalino se trata de un metal alcalino soluble basado en sodio o potasio. En un medio alcalino, los aluminosilicatos se disuelven para liberar unidades tetraédricas de SiO_4 y AlO_4 y promover así el proceso de policondensación. Se incluyen como activadores alcalinos los silicatos alcalinos, hidróxidos, carbonatos y otros compuestos como aluminosilicatos de sodio o polvo de horno de cemento.

La solución reactiva comúnmente utilizada es una mezcla de hidróxidos (NaOH o KOH) y una solución de silicatos (Na_2SiO_3 o K_2SiO_3) (Barbosa et al., 2000, Xu et al., 2002, Davidovits, 1999). Normalmente soluciones reactivas alcalinas del mismo metal alcalino (Na-silicato/ NaOH y K-silicato/ KOH) exhiben un mayor rendimiento de resistencia que una solución de reactivo de metal alcalino diferente.

El NaOH o KOH se usan para la alcalinidad. Aumentando la capacidad de disolución de las fuentes de aluminosilicatos con el aumento de la concentración de solución alcalina. La mayoría de los investigadores coinciden en que las fuentes de aluminosilicatos se disuelven más fácilmente en solución de NaOH que en la solución

de KOH (Panagiotopoulou et al., 2007). En este sentido Xu, explicó que los iones Na^+ , más pequeños que los K^+ , causan un emparejamiento más fácil con el anión silicato para formar oligómeros pequeños (Xu et al., 2000). Steveson, propusieron que los iones Na^+ son más activos en la reacción de alcalinidad y por tanto tienen una mayor capacidad de disolución (Steveson et al., 2005).

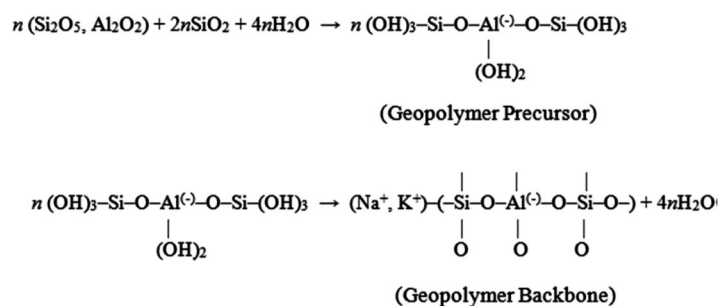
Solución de silicatos. El silicato alcalino actúa como aglutinante, reactivo alcalino y dispersante o plastificante (Komnitsas et al., 2007). Se suele utilizar solución de silicato de sodio, solución de silicato de potasio o humo de sílice. Rahier afirma que el silicato metálico líquido es la solución de silicato alcalino preferida debido a su contenido en silicato soluble que tiene una incidencia positiva en la tasa de reacción de geopolimerización (Rahier et al., 2007).

4.4. Reacción de geopolimerización

La reacción de geopolimerización es un proceso químico que transforma rápidamente las fuentes de aluminosilicatos, total o parcialmente amorfos, en redes poliméricas tridimensionales. La química de alcalinización depende tanto de la naturaleza de la fuente de aluminosilicatos como del reactivo alcalino utilizado. La formación de geopolímeros implica la disolución de especies de Al y Si de la superficie de la fuente de aluminosilicatos, polimerización de grupos de superficie activos y especies solubles para formar gel y finalmente endurecimiento del gel para formar un sólido rígido.

4.4.1 Mecanismos de reacción

La geopolimerización es una reacción exotérmica en la que se obtiene como producto una red de aluminosilicatos amorfos a partir de minerales ricos en silicio y aluminio. De forma análoga a los polímeros su estructura tridimensional está compuesta por oligómeros ordenados de modo tridimensional.



La reacción de geopolimerización ocurre en varios pasos que tienen lugar simultáneamente (van Jaarsveld et al., 2002) (Alonso et al., 2001) (Dimas et al., 2009):

1. Disolución de aluminosilicatos en reactivo alcalino.
2. Reorganización y difusión de iones disueltos con formación de pequeñas estructuras coaguladas.
3. Policondensación para formar fases de gel de aluminosilicato.
4. Endurecimiento.

Según Provis (Provis et al., 2006) la fase inicial y final del gel son diferentes. Tras el curado se produce una reorganización continua de la fase de gel hacia una mayor reticulación, con la expulsión de agua libre y con la formación de cristales zeolíticos. La fase de gel inicial y final están representadas por la “solidificación y endurecimiento” y el “reordenamiento y cristalización continua” respectivamente.

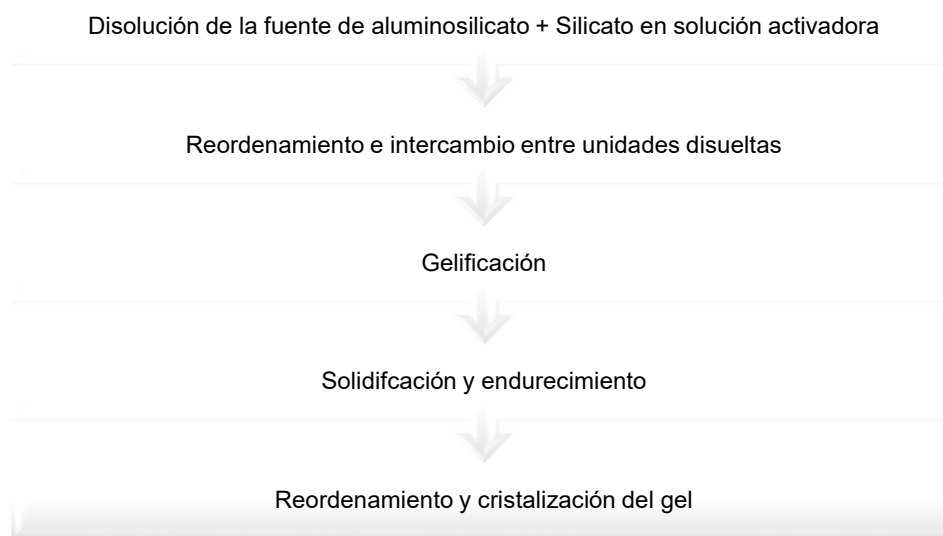


Figura 6. Diagrama mecanismo de reacción geopolimérica.

Durante la geopolimerización los enlaces covalentes Si-O-Si y Si-O-Al se descomponen en fase coloidal al contacto con la solución alcalina. Los productos disueltos interactúan y forman una estructura coagulada (Duxson et al., 2007). Primero se forma un producto intermedio, gel 1, con alto contenido en Al que luego se transforma en gel 2 que tiene un mayor contenido en Si. Finalmente, el gel crece y forma estructuras tridimensionales.

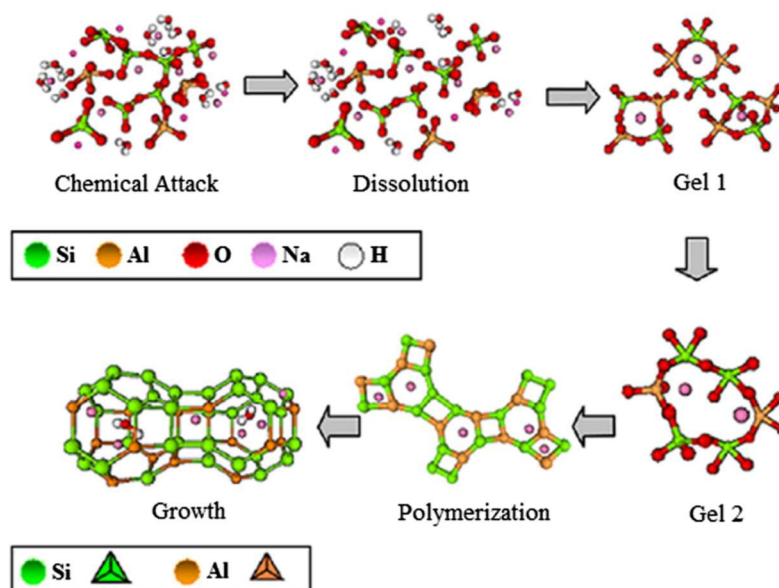


Figura 7. Esquema del proceso de alcalinización de los geopolímeros (Duxson et al., 2007).

La formación de geopolímeros está influenciado por parámetros tales como la relación de sólido y agua, el tamaño de partículas, la cantidad de reactivo, concentración de alcalinidad, la relación Al/Si, composición química y tipo de aluminosilicatos, tipo de silicatos metálicos, régimen de curado, así como el contenido de aditivos.

Capítulo 5. Materias primas

5. Materias primas

5.1. Arcilla

Mineralógicamente, las arcillas son filosilicatos de tamaño de grano muy fino y morfología laminar. Una de las principales características de las arcillas que les permite sus usos industriales es la plasticidad. Esta propiedad de las arcillas se debe a su contenido en agua, a la estructura laminar de la arcilla y al pequeño tamaño de sus partículas.

Las arcillas utilizadas en esta tesis han sido facilitadas por las canteras de Bailén (Jaén). Los materiales arcillosos que se explotan en el área de Bailén pertenecen a sedimentos del Neógeno (Mioceno-Plioceno) marino que rellenan la Cuenca del Guadalquivir.

5.2. Caolín

El caolín es un silicato de aluminio hidratado ($2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) producto de la descomposición de rocas feldespáticas.

El caolín utilizado en esta Tesis Doctoral procede de la empresa Caobar situada en Poveda de la Sierra (Guadalajara).

5.3. Residuos industriales

5.3.1 Residuos industriales del aluminio

El aluminio es el metal no ferroso más consumido en el mundo, con un consumo anual actual de 24 millones de toneladas y es uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre (Totten et al., 2003). Una de las ventajas que tiene es que al reciclarse no se daña la estructura del metal y puede ser reciclado indefinidamente sin merma de sus cualidades (Tayibi, 2004). Así, se denomina aluminio secundario a aquel que se origina de los procesos fusión de productos de aluminio que han llegado al final de su ciclo de vida útil (Harben et al., 1997). La obtención del aluminio secundario presenta una serie de ventajas frente al aluminio primario, ya que hay un ahorro del consumo energético entre un 5% y un 20% (Tsakiridis, 2012), no hay extracción de minerales y por tanto hay un ahorro de materias primas, de recursos naturales (Gil, 2006), y el impacto ambiental es menor.

La demanda del aluminio secundario durante los próximos años experimentará una tasa de crecimiento anual en torno al 5%, el doble que la tasa de crecimiento del aluminio

primario (un 2,4%) (Kammer, 1999). Por lo tanto, también crecerá la generación de residuos procedentes de la segunda fusión del aluminio por lo que se hace necesario trabajar en intentar valorizar este tipo de desechos, porque si no se llenarán los vertederos y no se dispondría de espacio donde depositarlos (Oreja Arratibel, 2011).

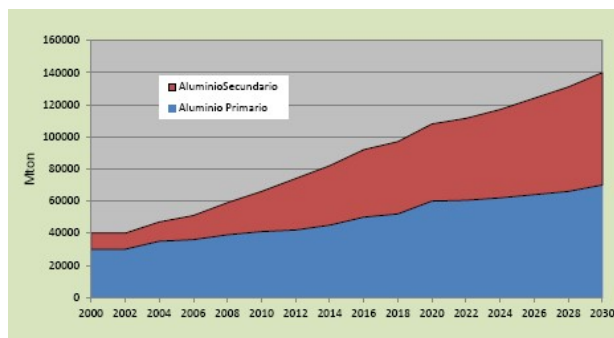


Figura 8. Tasa de crecimiento del aluminio secundario con respecto al aluminio primario (Oreja Arratibel, 2011).

Tabla 1. Consumo y emisiones del aluminio primario y secundario (Zheng Luo et al., 2007).

	Aluminio primario	Aluminio secundario
Consumo de energía primaria (GJ/Tm Al producido)	174	10
Emisiones a la atmósfera (kg/Tm Al producido)	204	10
Residuos sólidos (kg/Tm Al producido)	2100-3650	400
Consumo de agua (kg/Tm Al producido)	57	1,6

La producción de aluminio secundario consta de las siguientes fases:

1. Recepción, clasificación y almacenamiento del material.
2. Tratamiento previo de los materiales antes de su incorporación al horno de fusión (separación previa de elementos indeseables, compactación, eliminación de aceites y recubrimientos, etc.).
3. Fusión. Esta etapa incluye la fusión, la adición de fundentes y eliminación de gases.
4. Control de la colada de aluminio fundido e introducción en moldes para la obtención de lingotes.

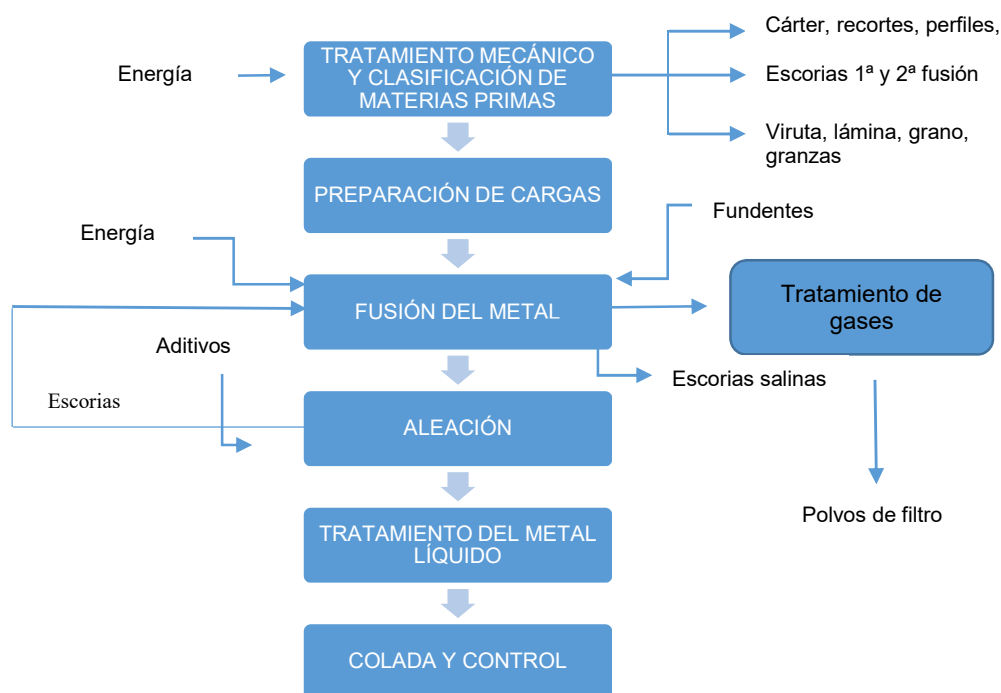


Figura 9. Proceso productivo aluminio secundario.

Los residuos generados durante el proceso de segunda fusión del aluminio se exponen en la siguiente tabla:

Tabla 2. Residuos procedentes del proceso de segunda fusión del aluminio.

RESIDUO	ORIGEN
Polvos de filtro de molienda	Pretratamiento de escorias de aluminio
Polvos de filtro gases de horno	Horno de fundición
Espumas	Hornos que no utilizan sal
Escorias salinas	Fundición en horno rotatorio

En este trabajo de investigación se ha contado con los residuos aportados por las plantas Befesa Aluminio, S.L. situada en Valladolid y Befesa Aluminio Bilbao, S.L. situada en Bilbao. En concreto, el residuo utilizado es **Polvo de filtro de aluminio**, facilitado por la planta de BEFESA ubicada en Valladolid.

El proceso de reciclaje y recuperación que se realiza en estas plantas consta de dos procesos principales: uno de fusión inicial de los materiales en hornos de tipo rotativo y otro de refinado del producto final en hornos de tipo reverbero.

El polvo de filtro producido al tratar los gases de combustión son los residuos facilitados por Befesa aluminio, S.L. y usados en este trabajo de investigación. Se trata de un polvo de granulometría muy fina ($< 100 \mu\text{m}$) que presenta una composición

química variable, dependiendo de la composición y calidad de la materia prima secundaria precursora, así como del sistema de captación y método de clasificación (López-Gómez et al., 2004).

5.3.2 Lodo rojo

La bauxita es un mineral compuesto de minerales ricos en óxidos e hidróxido de aluminio. Por lo general, se compone principalmente de los minerales gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ y dos oxihidróxidos de aluminio, boehmita $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ y diáspora, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, mezclado con dos óxidos de hierro goethita $\alpha\text{-FeOOH}$ y hematita Fe_2O_3 , pequeñas cantidades de rutilo/anatasa TiO_2 , caolinita y otras impurezas en menor cantidades.

La industria del aluminio utiliza este mineral de bauxita para producir alúmina mediante el denominado proceso de Bayer, que es el principal medio industrial de producción de alúmina (Hind et al., 1999). Consiste en un proceso de digestión de la bauxita en solución acuosa de hidróxido de sodio a altas temperaturas, generando una masa sustancial de residuos insolubles (Power et al., 2011). Este residuo producido se denomina "lodo rojo", y se caracteriza por un pH elevado (entre 10-11) (Menzies et al., 2004) (Lin et al., 2004), así como altos niveles de óxidos de hierro, aluminio, sodio, silicio, titanio e incluso trazas de elementos radioactivos; cuyos porcentajes varían según la fuente del mineral de bauxita (Gräfe et al., 2011). El lodo rojo se considera un desecho peligroso cuando ha sido almacenado en grandes cantidades (Wang et al., 2013).

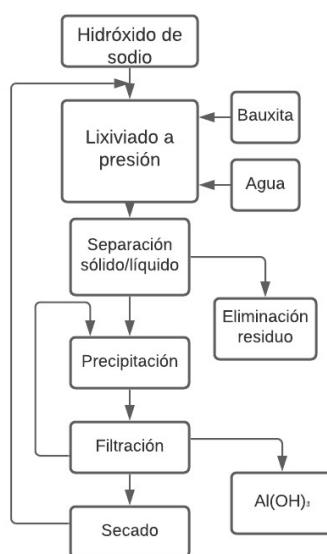


Figura 10. Diagrama proceso Bayer (Klauber et al., 2011).

Los principales problemas asociados con la producción de alúmina mediante el proceso Bayer son las grandes cantidades de residuos producidas que necesitan ser almacenadas. La magnitud de este problema se puede determinar a partir del hecho de que en la actualidad se estima que las existencias mundiales superan los 2.700 millones toneladas, y sigue aumentando a un ritmo de 120 millones de toneladas por año (Power et al., 2011).

A esto se suma la falta de un proceso a gran escala para el tratamiento o reutilización de lodo rojo, a pesar de una cantidad considerable de investigaciones abordadas para su reutilización (Klauber et al., 2011), tales como: material de relleno (Karayildirim et al., 2006), fabricación de materiales catalíticos (Ordoñez et al., 2001), materiales para la cimentación de carreteras, recuperación de suelos y cemento (Kalkan, 2001), en la preparación de espumas cerámicas (Chen et al., 2013) o en la fabricación de materiales cerámicos (Pérez-Villarejo et al., 2012).

También se han llevado investigaciones donde se ha usado el lodo rojo como agente para neutralizar desechos ácidos (Kumar et al., 2006), o para la fabricación de pigmentos (Pera et al., 1997).

Otra opción para la reutilización del lodo rojo es la recuperación de metales debido a la alta proporción de óxidos metálicos que contienen, entre ellos el hierro. Existen varios métodos para la recuperación de metales de hierro (Klauber et al., 2011) o hierro soluble presente en una solución de lixiviados (Cengeloglu et al., 2001), (Cengeloglu et al., 2003).

El lodo rojo con el que trabajamos en este trabajo de investigación procede de la empresa Alcoa ubicada en San Ciprián, Cervo (Lugo) dedicada a la producción primaria de aluminio. La cantidad almacenada de lodo rojo en balsas alcanza los 15 millones de toneladas, aumentando la cantidad en 1 millón de toneladas anuales (Pascual et al., 2009).

5.4. Residuos agroindustriales

5.4.1 Cenizas de cascarilla de arroz

Durante el proceso de producción de arroz se produce la separación de la cáscara del grano, siendo la cáscara de arroz la capa más externa del grano de arroz.

La producción arroz mundial fue de aproximadamente 741,3 millones de toneladas (MT) en 2014, y esta cifra va en aumento constante debido a la demanda proyectada de la población mundial. En España, se produjeron 863,6 Ktn de arroz con cáscara en 2014

(FAO, 2014), siendo el segundo productor europeo. En Andalucía, se obtuvieron 58.7 Ktn de cascarilla de arroz de producción de arroz (Agencia Andaluza de Energía, 2015).

Así, los países productores se enfrentan a un grave problema en la eliminación de la cascarilla de arroz. En muchos países la cascarilla de arroz es utilizado como combustible para el proceso de molienda del arroz o en plantas de biomasa. En este proceso de combustión se genera un material puzolánico que es la ceniza de cascarilla de arroz. El color oscila entre el blanco-gris al negro, dependiendo de la fuente de materia prima, método de incineración, duración y temperatura de combustión.

Cada tonelada de arroz con cáscara puede producir aproximadamente 200 kg de cáscara de arroz que en la combustión dar alrededor de 40 kg de ceniza (Bui, 2001) (Le et al., 2015).

La ceniza de cáscara de arroz está compuesta fundamentalmente por sílice, es su mayoría amorfa, lo que hace muy reactiva para su activación alcalina en la formación de geopolímeros. Los usos principales a los que se destinan las cenizas de cascarilla de arroz son en las industrias siderúrgica y del cemento.

Las cenizas de cascarilla de arroz que hemos usado para este trabajo de investigación proceden de la empresa HERBA Ricemills ubicada en San Juan de Aznalfarache (Sevilla).



Figura 11. Planta de procesamiento de arroz de Herba Rice Mills en San Juan de Aznalfarache (Sevilla).
(www.herba.es)

5.4.2 Cenizas de biomasa

La biomasa puede definirse como materia orgánica de origen animal o vegetal incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial (Hidalgo, 2012), que se utilizan como fuente de energía sustituyendo a combustibles tradicionales y con mayor impacto ambiental. Por tanto, la biomasa es una fuente de energía renovable, no fósil y de origen biológico (Ballesteros Perdices, et al., 2008).

Los residuos de biomasa se clasifican en función de su procedencia:

- a) residuos forestales;

- b) residuos agrícolas (podas de cultivos leñosos, cultivos de cereales e incluso herbáceos);
- c) residuos de industrias forestales (tratamiento de madera, corcho o papel, etc.);
- d) residuos biodegradables de industrias agroganaderas y agroalimentarias y también los procedentes de la actividad urbana;
- e) cultivos energéticos y biocarburantes.

En la combustión de biomasa se generan dos tipos de residuos: cenizas de fondo (CF) formadas por las partículas de material inquemadas, y cenizas volantes (CV), partículas arrastradas por la corriente de gases al exterior de la cámara de combustión.

Los usos principales de estas cenizas son como fertilizantes, debido a su alto contenido en potasio (Nogales et al., 2011) o como enmienda del suelo (Nogales et al., 2006). No obstante, no hay actualmente una salida comercial para estos residuos, por lo que, dada su elevada disponibilidad, resulta interesante plantearse un estudio de viabilidad de valorización de este tipo de residuos en la construcción (Fernández et al., 2005) (Hidalgo et al., 2008) (Rajamma et al., 2009). En este sentido se utilizado como materia prima para productos a base de cemento (Cuenca et al., 2013) o como materia prima para materiales de construcción (de la Casa et al., 2014) (Carrasco-Hurtado et al., 2014) (Pérez-Villarejo et al., 2012).

Hemos trabajado con dos tipos de cenizas de biomasa:

- Cenizas de la poda de los olivares y bosques de pinos procedentes de la planta de biomasa Aldebarán Energía del Guadalquivir, S.L. ubicada en Andújar (Jaén). En este trabajo de investigación se han utilizado las cenizas de fondo y cenizas volantes.



Figura 12. Planta de biomasa de la empresa Aldebarán situada en Andújar (Jaén)

- Cenizas de la planta Bioeléctrica de Linares, S.L. de generación eléctrica de 15 MWe a partir de biomasa agrícola y forestal. En concreto, en esta tesis se han utilizado las cenizas volantes de una mezcla de biomasa constituida por un 33% de orujillo, un 32% de pino y un 35% de poda de olivo.



Figura 13. Planta de generación eléctrica con Biomasa en Linares.



Figura 14. Tipos de biomasa. Restos de poda del olivar, residuos forestales y orujillo.

Capítulo 6. Materiales y métodos

6. Materiales y métodos

6.1. Recepción y acondicionamientos de las materias primas

6.1.1 Arcilla

Como ya hemos comentado, se emplearon tres tipos de arcillas para la elaboración de las piezas cerámicas: arcilla negra, arcilla roja y arcilla amarilla, las cuales se obtuvieron de la empresa Arcillas Bailén S.L., situada en Bailén, Jaén.

En primer lugar, las arcillas tal y como se reciben de la cantera se introdujeron en una estufa a una temperatura de 105 °C durante 24 horas para eliminar la humedad presente en ellas.

A continuación, la arcilla se sometió a un proceso de molienda para reducir el tamaño de grano a uno más pequeño y más homogéneo para poder trabajar más fácilmente. Para esta etapa de molienda se ha utilizado un molino de bolas y un molino que tritura mediante unos martillos.



Figura 15. Molino de bolas utilizado en la etapa de molienda de arcillas.



Figura 16. Arcilla molida con el molino de bolas.



Figura 17. Molino de impacto de rotor Retsch®.

Por último, tenemos la etapa de tamizado. La arcilla se hace pasar por un tamiz que impide el paso de partículas superiores a 150 μm . El tamaño de partículas influye en las características físicas y mecánicas de la pieza cerámica (Morales, 2005).



Figura 18. Equipo de tamizado Filtra Vibración® (izquierda) y tamiz de 150 μm de C.I.S.A. (derecha inferior).



Figura 19. Muestras de arcillas preparadas para la fabricación de piezas cerámicas

6.1.2 Caolín

El caolín utilizado proviene de Poveda de la Sierra, en Guadalajara. El caolín se introduce directamente en un horno para calcinarlo a 750 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas (Mandani et al., 1990) obteniendo metacaolín, que es la materia prima con la que trabajaremos para la fabricación de materiales geopoliméricos.



Figura 20. Caolín proveniente de Poveda de la Sierra antes de introducirlo en el horno.



Figura 21. Calcinación del caolín a 750 °C obteniendo metacaolín.

6.1.3 Residuos industriales y agroindustriales

Los residuos empleados son:

- Cenizas de cascarilla de arroz, proveída por Herba Ricemills, S.L., industria productora de arroz de San Juan de Aznalfarache (Sevilla).
- Lodo rojo, facilitado por la empresa Alcoa en sus instalaciones en San Ciprián (Lugo).
- Cenizas volantes y cenizas de fondo de biomasa que provienen de la compañía Aldebarán Energía del Guadalquivir, S.L. localizada en Andújar, planta de energía renovable usando poda de olivo y de pino.
- Cenizas volantes de biomasa procedente de la quema de orujo suministrada por la planta de biomasa de la compañía “La Loma” situada en Villanueva del Arzobispo.
- Polvo de filtro que se genera en los hornos de la industria secundaria del aluminio facilitados por Befesa Aluminio, S.L.



Figura 22. Polvo de filtro de Befesa Aluminio, S.L. y cenizas volantes La Loma

Los residuos, una vez recepcionados en el laboratorio se introdujeron en una estufa a una temperatura de 105 °C durante 24 horas para eliminar la humedad presente en ellas.

Posteriormente se tamizan utilizando un tamiz que impide el paso de partículas superiores a 150 μm (para el caso de los residuos que se aplican en la fabricación de ladrillos cerámicos), y de partículas superiores a 100 μm (para el caso de los residuos que se aplican en la fabricación de geopolímeros).



Figura 23. Tamiz de acero inoxidable de luz 0,1 mm de la marca Filtra.

6.2. Técnicas de caracterización de las materias primas usadas en la fabricación de materiales cerámicos y geopoliméricos

6.2.1 Difracción de rayos X

Existen numerosas técnicas aplicadas en el campo de la caracterización mineralógica, destacando entre ellas la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) debido a la información que proporciona.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico de dispersión de rayos X (Pozas, 2005) y está basado en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Las longitudes de onda de los rayos X son del mismo orden de las distancias interatómicas de los planos atómicos de las redes cristalinas que componen los sólidos cristalinos o semicristalinos. Cuando un material es irradiado con Rayos X, algunos de estos son difratados a unos determinados ángulos que están relacionados y que dependen de las distancias interatómicas e interplanares que determinan la red cristalina de los sólidos cristalinos. Estos poseen una estructura ordenada y periódica en las tres direcciones del espacio que se denomina celdilla unidad, que se puede expresar mediante los llamados parámetros de red (módulos y direcciones).

Al poseer un orden espacial las partículas de los sólidos cristalinos, cuando son incididos por los rayos X, algunos de los rayos difratados interfieren entre sí de modo

constructivo. Para estudiar el difratograma característico de cada material se usa la denominada Ley de Bragg, que es la ecuación fundamental de la difracción de rayos X:

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

El difractograma de cada material obtenido al aplicar esta fórmula relaciona la longitud de onda del haz de rayos X incidente y la distancia interatómica (d) del material, con el ángulo de incidencia (θ). Un difratograma es una representación de la intensidad de la radiación que llega al detector frente al ángulo θ .

La determinación de las fases minerales de las materias primas se realizó usando un difractómetro automático X'Pert Pro MPD (PANalytical) equipado con un monocromador primario Ge (111), utilizando radiación monocromática Cu K α y un X'Celerator detector. El rango de 2θ fue de 3 a 70°, el tamaño del paso a 0.03° (2 theta), la velocidad de escaneo a 0.05/240 (2theta/s) y el tiempo de conteo a 240 s.

6.2.2 Fluorescencia de rayos X

El conocimiento de la composición química (en forma de óxidos) de una materia prima es fundamental. La técnica más comúnmente usada para este fin es la fluorescencia de rayos X (FRX) (Lachance et al., 1995). Esta técnica espectroscópica está basada en las emisiones de fluorescencia (o de emisión secundaria) generadas en un material tras ser excitadas mediante un haz de rayos X. Estos rayos X extraen electrones de las capas más energéticas, las internas del átomo, al ser estos ocupados por los electrones externos, la energía excedente es emitida en forma de fotones, con una longitud de onda que depende del gap energético que han saltado los electrones para ocupar las vacantes y que por tanto es característica de cada elemento químico.

Las muestras de materias primas fueron trituradas en un mortero de ágata. Una vez preparadas, se analizó en un equipo Philips Magix Pro PW-2440.

6.2.3 Análisis térmico

Los análisis térmicos de las materias primas empleadas en la síntesis de geopolímeros y de materiales cerámicos fueron llevados a cabo en un Reómetro STA 1500 con una purga de aire de 50 ml/min. Las muestras se colocaron en crisoles de alúmina de alta pureza. Las técnicas usadas fueron Análisis termogravimétrico (TG), termogravimétrico derivado (DTG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La primera de ellas registra la pérdida o ganancia en masa de una muestra al someterla a una determinada temperatura en un determinado intervalo de tiempo.

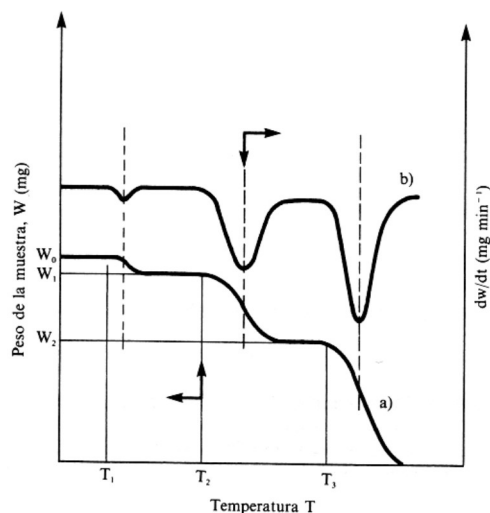


Figura 24. Termograma diferencial (curva superior) y convencional (curva inferior) (Skoog et al., 2002)

El análisis termogravimétrico derivado (DTG) realiza la primera derivada de la curva termogravimétrica e indica los cambios que son inducidos en el material mediante el efecto de la temperatura mediante la representación de la velocidad de la ganancia o pérdida de masa de la muestra.

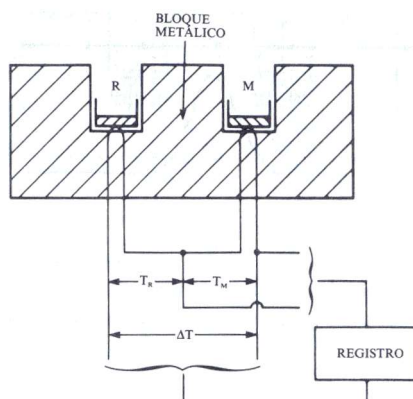


Figura 25. Dispositivo para realizar análisis térmico diferencial (Albella et al., 1993).

Por otro lado, la calorimetría diferencia de barrido (DSC) representa la diferencia de flujo de calor en función de la temperatura entre la muestra que está siendo analizada y un material que sirve de referencia (y del cual se conoce su comportamiento). La posición de los picos está relacionada con la energía que participa en dicho evento térmico, sea este de tipo endo o exotérmico.

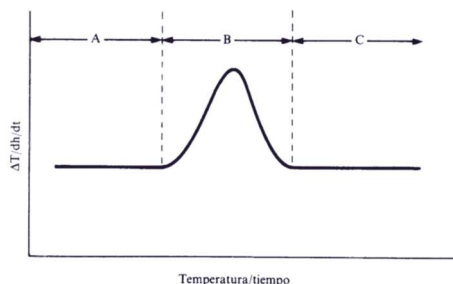


Figura 26. Termograma análisis térmico diferencial (Albella et al., 1993).

6.2.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) arroja información sobre los modos de vibración de los enlaces químicos de los materiales. Cada enlace químico es susceptible, en estado basal de energía y cuando es excitado de rotar y/o vibrar a una determinada frecuencia que es característica de ese enlace. De este modo esta técnica permite la identificación de grupos funcionales característicos y de determinadas estructuras sólidas que identifican un material

Los espectros fueron realizados con un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Bruker®, modelo Tensor 27, con rango espectral de 4000 a 500 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} (divisor del haz de KBr) con un accesorio ATR dura SamplIR. Los análisis espectrales se realizaron con el software OPUS 5.0.

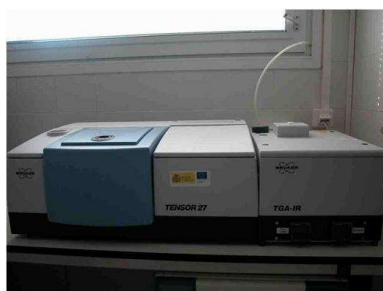


Figura 27. Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, Bruker Tensor 27.

6.3. Obtención y caracterización de los materiales

6.3.1 Preparación de las piezas cerámicas.

Se describe a continuación los procesos para la obtención de los diferentes materiales cerámicos:



Figura 28. Proceso fabricación piezas cerámicas

- **Mezcla de las materias primas.**

Las piezas cerámicas fueron fabricadas empleando los tres tipos de arcillas en las siguientes proporciones: 40% de arcilla negra, 30% de arcilla amarilla y 30% de arcilla roja.

A esta arcilla se le añadieron diferentes cantidades de escoria negra de siderúrgica, polvo de filtro de aluminio y de cenizas volantes respectivamente.

Se elaboraron para cada uno de los residuos series de 6 probetas de 40 gramos de peso para estudiar la variabilidad de las propiedades mecánicas y físicas. La primera serie se realizó con arcilla pura y para las demás se usaron unas proporciones de ceniza que van del 5% al 25% en masa.

Las primeras investigaciones se realizaron fabricando probetas de 80 gramos de peso. Este es el caso de las escorias negras de siderúrgica.

Con el objetivo de favorecer la trabajabilidad y la plasticidad y disminuir las grietas e imperfecciones de las probetas se le agregó un 8% de agua destilada (3,2 gramos de los 40 gramos que pesa una pieza o 6,4 gramos para las piezas de 80 gramos).

Para una homogeneización de la mezcla, se empleó una amasadora de la, siendo el periodo de la mezcla de 5 minutos y posteriormente un mortero.



Figura 29. Amasadora estándar para morteros Mecanizados MEF, S.L.[®]. (arriba) y mortero de porcelana, y cucharita con raspador de acero inoxidable (abajo)

- **Moldeado o conformado.**

Para el moldeado o conformado se usa una matriz de acero con una forma y dimensiones determinadas que, tras la compactación dará forma a las piezas a estudiar. En nuestras investigaciones empezamos usando una matriz de 100 mm de longitud y 50 mm de ancho, usada para las piezas cerámicas con escorias negras de siderúrgica. Continuando la investigación con una nueva matriz de dimensiones 60 mm de longitud y 30 mm de ancho, con el objeto de ahorrar en materias primas.

La mezcla homogeneizada en la amasadora y el mortero se vierte en la matriz de acero rectangular. La matriz es llevada hasta una prensa manual hidráulica Mega[®] modelo KSC 15 donde las piezas cerámicas se conformaron ejerciéndoles una fuerza uniaxial de compresión de presión de 10 MPa, obteniéndose piezas cerámicas con una forma rectangular y dimensiones 60 mm x 30 mm x 12 mm, y de 100 mm x 50 mm x 10 mm para el caso de las de escoria negra de siderúrgica.



Figura 30. Matriz de aluminio de 100 mm longitud x 50 mm de ancho utilizada en el conformado de las probetas de escoria negra de siderúrgica.



Figura 31. Matriz de 60 mm de longitud x 30 mm de ancho empleados en la prensa hidráulica, destinados al conformado y extracción de la pieza cerámica.



Figura 32. Prensa hidráulica manual Mega® KSC 15.

Cuando el proceso es satisfactorio se obtiene una pieza compactada que se numera según la serie que le corresponde y al subproducto y proporción del mismo añadido a la mezcla.



Figura 33. Piezas conformadas en la matriz de aluminio con la prensa hidráulica

- **Secado.**

Con la etapa de secado se pretende hacer migrar el agua de las piezas cerámicas hacia la superficie para su evaporación. La pérdida de agua no tiene un comportamiento lineal, distinguiéndose tres etapas: pérdida del agua contenida en los poros, pérdida del agua residual y finalmente pérdida del agua absorbida. Durante este proceso las piezas se contraen, por lo que es conveniente que se haga de una forma gradual para evitar la aparición de grietas (Elías, 2000).

Así, una vez extraídas las piezas de la matriz, se introdujeron en la estufa a 105 °C durante 24 horas, temperatura y tiempo en el que nos aseguramos la evaporación total del agua.



Figura 34. Estufa eléctrica de la marca Memmert de aire ventilado para el secado de las materias primas y las probetas.

- **Cocción.**

La cocción es la etapa del proceso cerámico más importante, debido a que es donde ocurren las transformaciones en estado sólido de los minerales que componen las materias primas y que tendrán como resultado el aportan consistencia mecánica a las piezas.

Para la etapa de cocción se usó un horno de cámara Nabertherm®, modelo N-210E. El perfil de temperatura empleado partió desde temperatura ambiente hasta los 950 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, conservando dicha temperatura en el horno durante 1 hora. Finalmente, se dejaron enfriar hasta alcanzar una temperatura ambiente.

Se ha utilizado la temperatura de 950 °C como estándar para la cocción de las piezas cerámicas por ser la más común en la industria de cerámica estructural de Bailén.



Figura 35. Horno de cámara Nabertherm®.

Las muestras han sido enumeradas siguiendo la siguiente nomenclatura:

En el caso de las muestras de escoria negra de siderúrgica: con la letra E seguido del porcentaje de escoria negra de siderúrgica que contienen y del número de probeta que es dentro de la serie, tal y como se representa en la siguiente tabla.

La nomenclatura de las muestras de cenizas de polvo de filtro de la industria secundaria del aluminio es el porcentaje de cenizas de polvo de filtro que contienen seguido de la letra P y a continuación del número de probeta que es dentro de la serie.

Tabla 4. Nomenclatura piezas cerámicas de cenizas de polvo de filtro de la industria secundaria del aluminio.

Muestra	Cantidad total (g)	Cenizas de polvo de filtro (g)	Arcilla (g)	Agua (g)
5P1/5P2/5P3/5P4/5P5/5P6	40	2	38	3,2
10P1/10P2/10P3/10P4/10P5/10P6	40	4	36	3,2
15P1/15P2/15P3/15P4/15P5/15P6	40	6	34	3,2
20P1/20P2/20P3/20P4/20P5/20P6	40	8	32	3,2
25P1/25P2/25P3/25P4/25P5/25P6	40	10	30	3,2

Para las muestras con cenizas volantes de biomasa se siguió la misma nomenclatura que para las cenizas de polvo de filtro de la industria secundaria del aluminio:

Tabla 5. Nomenclatura piezas cerámicas de cenizas volantes de biomasa.

Muestra	Cantidad total (g)	Cenizas volantes de biomasa (g)	Arcilla (g)	Agua (g)
5CVLL1/5CVLL2/5CVLL3/ 5CVLL4/5CVLL5/5CVLL6	40	2	38	3,2
10CVLL1/10CVLL2/10CVL L3/10CVLL4/10CVLL5/10 CVLL6	40	4	36	3,2
15CVLL1/15CVLL2/15CV LL3/15CVLL4/15CVLL5/15 CVLL6	40	6	34	3,2
20CVLL1/20CVLL2/20CVL L3/20CVLL4/20CVLL5/20 CVLL6	40	8	32	3,2
25CVLL1/25CVLL2/25CVL L3/25CVLL4/25CVLL5/25 CVLL6	40	10	30	3,2

También se hicieron series de arcilla pura a la que se denominaron añadiendo a las letras AP el número de probeta dentro de la serie. Cada serie se compone de 6 probetas.

6.3.2 Caracterización tecnológica de las piezas cerámicas.

A las piezas cerámicas obtenidas, para comprobar si cumplen con las normativas exigidas en la construcción, se le han sometido a una serie de pruebas para determinar las propiedades físicas (absorción, succión, densidad aparente, pérdida de masa, contracción lineal y porosidad abierta) y mecánicas (resistencia a compresión) a parte de ensayos de lixiviación y estudio microestructural, morfológico y composicional mediante la microscopía electrónica de barrido y microanálisis (SEM/EDS).

- **Pérdida de masa por cocción.**

La pérdida de masa por cocción se determinó mediante diferencia de pesada justo después de sacar las piezas de la estufa y tras la cocción a la temperatura de 950°C.

Para calcular la pérdida de masa por cocción se usó la siguiente expresión:

$$PM_{coc} = \frac{M_s}{M_{coc}} \times 100 (\%)$$

Dónde: M_s , es la masa de la pieza seca justo después de sacarla de la estufa, y M_{coc} , la masa de la pieza una vez cocida en el horno.

- **Contracción lineal de las piezas durante cocción.**

La contracción lineal de las piezas durante la cocción se determina midiendo la longitud de las piezas fabricadas antes y después de la cocción.

Para evaluar la contracción lineal que experimentaron las probetas se utilizó un calibre con una precisión de $\pm 0,05$ mm.



Figura 36. Calibre de precisión $\pm 0,05$ mm para el dimensionado de las piezas cerámicas.

Para calcular la contracción lineal se usó la siguiente fórmula:

$$Cc = (L_s - L_c) \times \frac{100}{L_s} (\%)$$

Dónde: L_s , es la longitud de la pieza seca justo después de sacarla de la estufa, y L_c , la longitud de la pieza una vez cocida en el horno.

- **Densidad aparente.**

La densidad aparente es la masa por unidad de volumen aparente después del secado. La densidad aparente de la pieza cerámica se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\rho_{g,u} = \frac{m_{seco,u}}{V_{g,u}} \cdot 10^6 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

Dónde: $m_{seco,u}$, es la masa de la pieza en gramos después del secado; y $V_{g,u}$ es el volumen aparente de la pieza (mm^3).

La densidad del ladrillo se determina por el procedimiento de pesada hidrostática según la norma UNE-EN 772-13:2001.

- **Absorción de agua.**

La absorción es la cantidad de agua que puede absorber una pieza cocida y se expresa en % de su peso en seco, y nos determina, por tanto, el tanto por ciento de volumen vacío o porosidad.

Antes de la realización del ensayo, se secan las probetas en la estufa a una temperatura de 105 °C durante 24 horas para eliminar la posible agua que hayan absorbido del ambiente. Una vez extraídas de la estufa se dejan enfriar a temperatura ambiente y se procede al pesaje.



Figura 37. Colocación de las piezas en la estufa a una temperatura de 100°C.

El principio del ensayo se basa en dejar las piezas completamente sumergidas en una bandeja con agua durante un periodo de 24 horas y determinar el aumento de masa que experimentan, de acuerdo con la Norma UNE-EN 772-21:2011. Una vez pasado este tiempo, se retiran las piezas y se secan superficialmente con un paño. Se sitúan cada una de las probetas en la balanza y se registra su peso en gramos, Ms.



Figura 38. Ensayo de absorción.

El porcentaje de absorción de agua, W_s , de cada probeta se determina mediante la expresión:

$$W_s = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100 (\%)$$

Dónde: M_s , es la masa de la pieza en gramos después de la inmersión; y M_d , masa de la pieza en gramos antes de la inmersión.

- **Succión.**

La succión mide la capacidad de absorción de agua por capilaridad mediante inmersión parcial del ladrillo en un bajo periodo de tiempo, es decir, la cantidad de agua que puede ascender por tensión capilar en una pieza (Norma UNE-EN 772-11:2011). Se mide en kilogramos de agua absorbida por m^2 por minuto.

Antes de efectuar el ensayo, se secan las probetas en la estufa a una temperatura de 105 °C durante 24 horas y se dejan enfriar hasta una temperatura ambiente. Posteriormente se mide con un calibre la superficie de la cara de la pieza que va a estar en contacto con el agua, se determina así la superficie, A_s , de contacto con el agua.



Figura 39. Estufa Memmert® UN55.

Para ejecutar el ensayo de succión se agrega agua a una bandeja nivelada que ha de tener aproximadamente un espesor de 3 mm, manteniendo el nivel constante durante todo el ensayo. El tiempo que permanece la pieza en la bandeja es de 1 minuto. Sin superar ese periodo de tiempo, se retira la pieza y se seca la superficie con un paño. Posteriormente, se sitúa en la balanza para así obtener su peso, $m_{so,s}$, en gramos.



Figura 40. Balanza de precisión CB Complet®.

La succión, $c_{w,i}$, de cada pieza, expresada en kilogramos por metro cuadrado y minuto, viene dada por la ecuación:

$$c_{w,i} = \frac{m_{so,s} - m_{seco,s}}{A_s t} \cdot 10^3 [kg/(m^2)]$$

Dónde: A_s , superficie de la cara de la pieza en contacto con el agua (mm^2); $m_{so,s}$, masa de la pieza en gramos después de sumergirla durante un tiempo t ; $m_{seco,s}$, masa de la pieza en gramos antes de sumergirla.

- **Resistencia mecánica a la compresión.**

Los ensayos mecánicos de resistencia a compresión fueron realizados según la norma UNE EN 772-1: 2011, para ello, las piezas cerámicas cocidas fueron sometidas a un esfuerzo axial de compresión, debiendo alcanzar un valor de al menos 10 MPa.

Para este ensayo se empleó la máquina universal de ensayos Shimadzu®, conectada a un equipo informático que dispone de un software denominado TRAPEZIUM X.

La resistencia a la compresión de las piezas se determinó dividiendo la carga máxima hasta rotura entre la superficie media de las caras, con una precisión de 0.1 MPa.



Figura 41. Máquina universal de ensayos Shimadzu®.



Figura 42. Pieza cerámica situada en el centro de los platos de compresión.

- **Ensayos de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).**

El TCLP (Ensayo TCLP. US EPA, 1986) es el ensayo de lixiviación de la USEPA (Método 1311). Es un método que ha sido diseñado para determinar la movilidad de constituyentes orgánicos e inorgánicos en los desechos líquidos, sólidos y multifásicos. Es decir, se determina la característica de toxicidad de un residuo.

Para llevar a cabo el análisis hay que preparar los lixiviados. Lo primero es coger las distintas muestras y molerlas a un tamaño de grano lo más fino posible. Como máximo 9,5 mm. Posteriormente se prepara la solución lixivante añadiendo en un matraz aforado de 1000 ml 5,7 ml de ácido acético glacial y 64,3 ml de NaOH 1 M, enrasando con agua destilada a 1 litro y agitando, teniendo la disolución un pH básico. Pesamos 5 gramos de muestra seca y la añadimos en un matraz aforado de 100 ml junto con 100 ml de la solución lixivante preparada. La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Por último, tiene lugar la etapa de filtrado con papel de filtro, filtro cerámico y un kitasatos, ayudándonos de una bomba de vacío, desechando la fracción sólida.

Los análisis de los lixiviados fueron realizados en un equipo de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-Masas) de Agilent® serie 7500 de ionización de plasma de Argón a través de cuadrupolo.

- **Fisisorción de N₂.**

El análisis de fisisorción de nitrógeno es una técnica que consiste en realizar una adsorción de un gas sobre una muestra objeto de estudio mediante un procedimiento volumétrico estático y que se usa para determinar la superficie específica y distribución de tamaño de poros.



Figura 43. Esquema del análisis por fisisorción de nitrógeno.

Como se representa en la figura 44, para determinar la distribución de poro usamos la teoría BJH (Barret et al., 1951) que es un modelo geométrico-físico de la desorción basado en la ecuación de Kelvin (Thompson). Este análisis supone que los poros son cilindros y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar, siendo adecuado en el análisis de mesoporos.

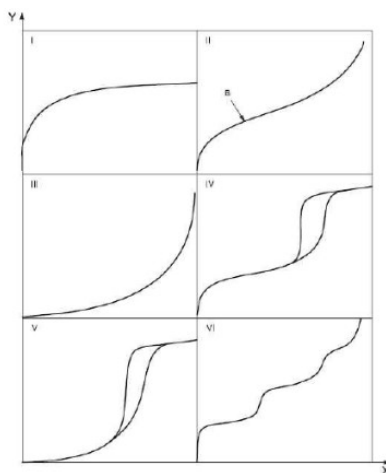


Figura 44. Tipos de isothermas de adsorción.

- **Estudio microestructural, morfológico y composicional mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS).**

El estudio microestructural y morfológico de las piezas fabricadas se realizó mediante la microscopía electrónica de Barrido (MEB). Este tipo de microscopio emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. De este modo es capaz de generar imágenes de alta resolución con una alta magnificación. Cuando el haz de

electrones incide sobre la muestra se producen muchas interacciones entre los electrones incidentes y los átomos superficiales de la muestra, que generan diferentes tipos de señales que se pueden estudiar mediante este tipo de microscopía. De entre todas interacciones son analizados los electrones secundarios para generar las imágenes, estos se producen cuando un electrón pasa cerca del núcleo de un átomo, proporcionando suficiente energía para saltar fuera de la muestra. Como este tipo de electrones son de muy baja energía, para poder escapar deben encontrarse muy cerca de la superficie de la muestra, por lo que se usan para mostrar la topografía de la muestra. Por otro lado, pueden usarse los electrones retrodispersados, estos son producidos cuando un electrón colisiona frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad con que es repelido está relacionada con el número atómico de la muestra, por eso este tipo de señal arroja información acerca de la composición superficial de la muestra.

Las muestras son recubiertas con una capa delgada de un metal, en este caso de carbono ya que va a ser analizada mediante microanálisis, para hacer a la pieza conductora.

- **Difracción de rayos X (DRX).**

Siguiendo el mismo procedimiento explicado en el punto 6.2.1. de caracterización de las materias primas.

6.3.3 Preparación de geopolímeros

Uno de los objetivos de esta tesis doctoral es la de la inertización de residuos en matrices, en este caso geopolimérica. Se han estudiado diferentes formulaciones con los distintos residuos a inertizar. A continuación, se describen los procesos para la obtención de los diferentes materiales geopoliméricos:

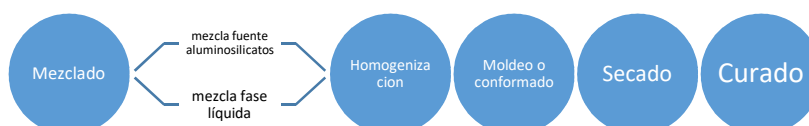


Figura 45. Proceso fabricación materiales geopoliméricos.

- **Mezclado y homogenización.**

Por un lado, se mezclan las materias primas sólidas que van a ser la fuente de aluminosilicatos, tales como metakaolin y los diferentes residuos empleados.

La mezcla se realiza en un recipiente de porcelana ayudándonos de una espátula de acero inoxidable hasta que queda homogénea.



Figura 46. Recipiente de porcelana y espátula acero inoxidable.

Paralelamente en un vaso de precipitado se añade la fase líquida formada por hidróxido de sodio (NaOH) 8 M y solución de silicato de sodio (Na_2SiO_3) previamente pesadas con las cantidades requeridas, donde se agitan en un agitador magnético durante 15 minutos. Se forma así la solución activadora alcalina.



Figura 47. Mezcla y agitación de la fase líquida-activador alcalino.

La mezcla sólida homogeneizada se vierte lentamente en el vaso precipitado en agitación. Se sigue agitando intensamente de forma manual con una espátula de acero inoxidable durante unos 15 minutos hasta que se obtiene una pasta con propiedades tixotrópicas, muy viscosa, pero con buena trabajabilidad.



Figura 48. Agitación mezcla sólida y fase líquida-activador alcalino.

- **Moldeo o conformado.**

Con la pasta obtenida rellenamos moldes de plástico cilíndricos de 35 mm de diámetro y 65 mm de altura. A los moldes rellenos se le aplica una agitación para evitar o eliminar la aparición de burbujas de aire.



Figura 49. Moldes cilíndrico y relleno de la pasta.

- **Secado.**

Los moldes rellenos con la pasta se introducen en una estufa a 75 °C durante 24 horas.



Figura 50. Proceso de secado en estufa a 75 °C durante 24 horas.

- **Curado.**

Las probetas cuando son sacadas de la estufa han sido curadas a temperatura ambiente en el laboratorio. Procediéndose al desmolde de las probetas a los 7, 14, 28 y/o 60 días.

Después de la rotura de las probetas son sometidas a los distintos ensayos para su caracterización.



Figura 51. Proceso de curado a temperatura ambiente.

Se elaboraron para cada uno de las composiciones de residuos series de 5 probetas para estudiar la variabilidad de las propiedades mecánicas y físicas. Una de las composiciones se realizó con metakaolin puro y para las demás se usaron distintas proporciones de residuos.

Las probetas han sido enumeradas siguiendo distintas nomenclaturas.

6.3.4 Caracterización tecnológica de las piezas geopoliméricas

- **Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.**

Siguiendo el procedimiento expuesto en capítulo 6.2.4.

- **Difracción de rayos X.**

Siguiendo el procedimiento expuesto en capítulo 6.2.1.

- **Resistencia a la compresión.**

Según la norma EN 772-1: 2011 y siguiendo el procedimiento expuesto en capítulo 6.3.2.

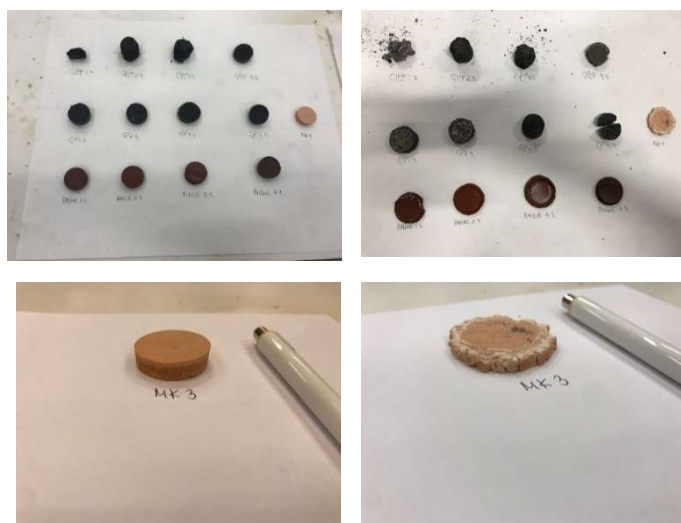


Figura 52. Muestras de geopolímeros antes y después del ensayo de resistencia a compresión.



Figura 53. Muestras de geopolímeros de cascarilla de arroz con lodo rojo antes y después del ensayo de resistencia a compresión.

- **Estudio microestructural, morfológico y composicional mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM/EDAX).**

Procedimiento descrito en el capítulo 6.3.2.

- **Ensayos de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).**

De manera similar al capítulo 6.3.2.

Capítulo 7. Discusión y resultados

7. Discusión y resultados

En esta sección se va a proceder a describir los resultados más relevantes de los manuscritos publicados hasta la fecha con los objetivos fijados de la Tesis Doctoral.

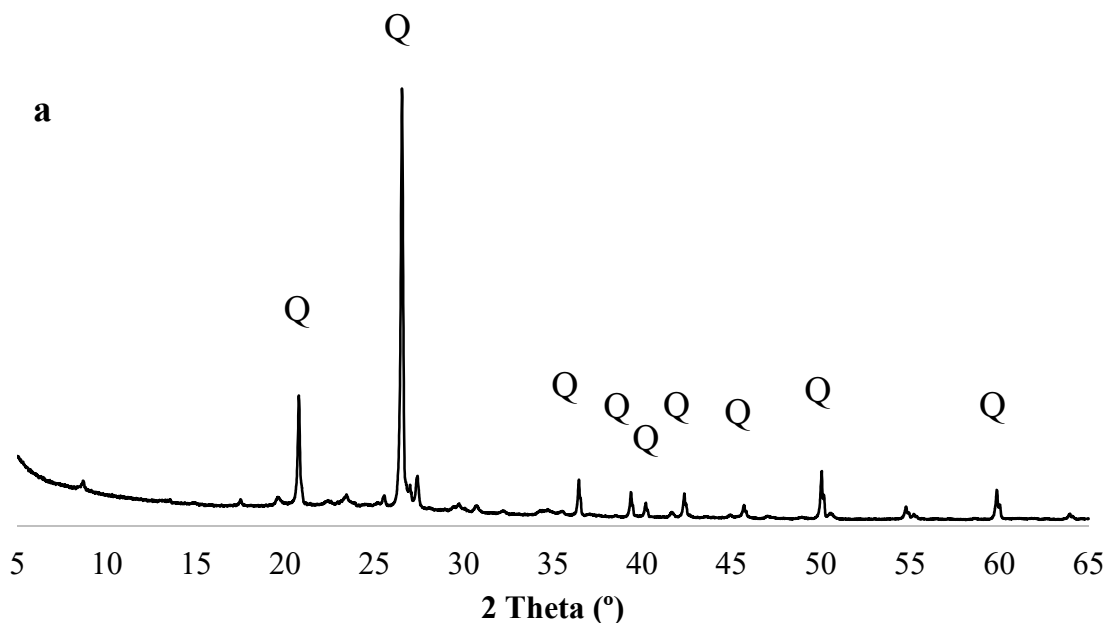
7.1. Geopolímeros o materiales activados alcalinamente

Comenzaremos con los correspondientes a los resultados obtenidos para los geopolímeros o materiales activados alcalinamente.

7.1.1 Inorganic Polymers synthesized using biomass ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system.

Se ha empleado lodo rojo y la ceniza de cascarilla de arroz, usando como materia prima de partida metacaolín formular geopolímeros. Los resultados más destacados se describen a continuación.

Las fases mineralógicas detectadas en el difractograma del metakaolín fueron únicamente cuarzo estando el resto de minerales en formas amorfas indetectables mediante DRX. Este aspecto, la alta cristalinidad del caolín, hace que sin un tratamiento térmico posterior que permita su transformación en metacaolín, sea muy reactivo químicamente para formar geopolímeros.



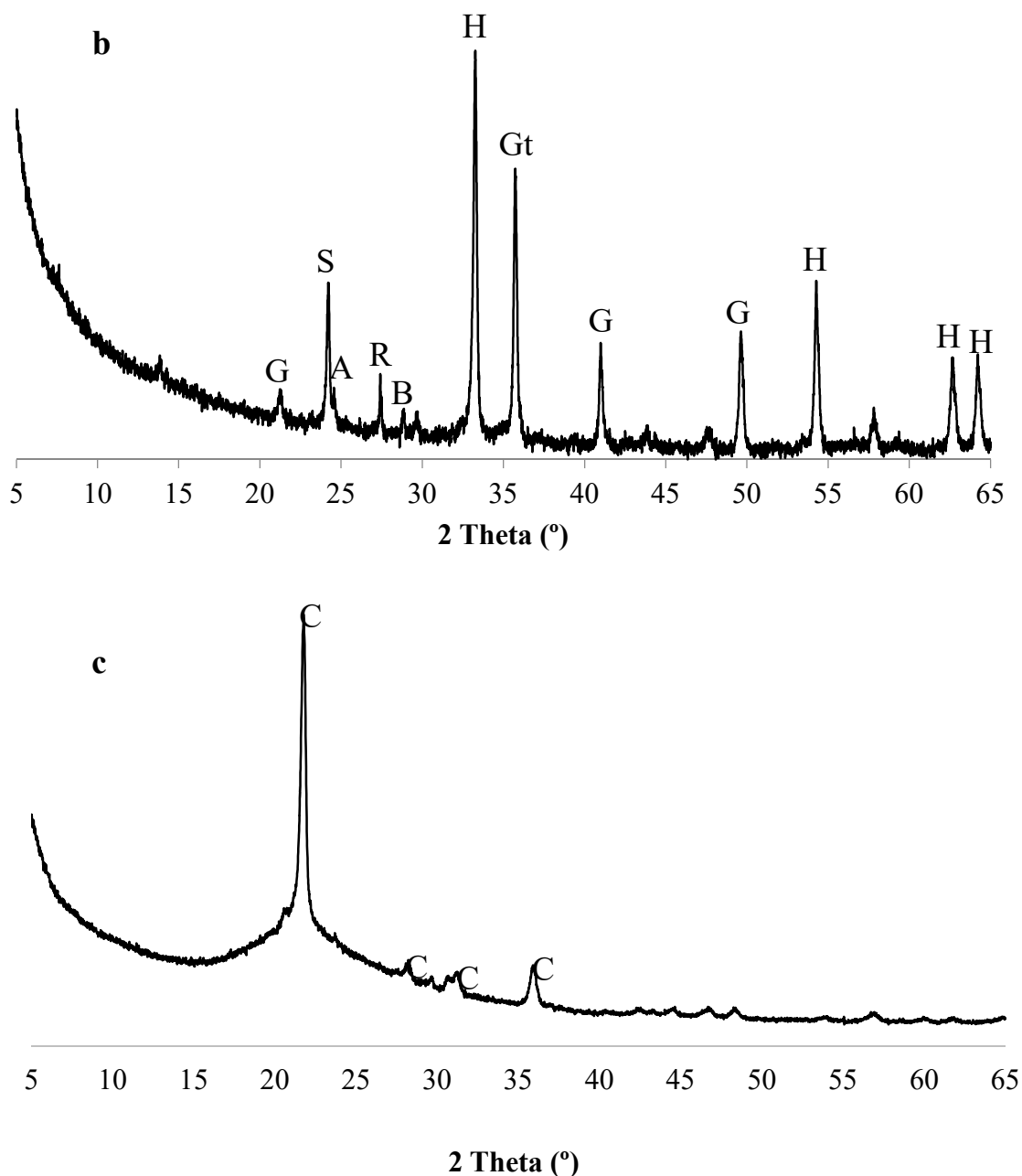


Figura 54. Difractogramas de las materias primas: a) Metakaolín, b) Lodo rojo, y c) Ceniza de cascarilla de arroz. Leyenda Q: Cuarzo, H: Hematites, G: Gibbsita, Gt: Goethita, S: Sodalita, A: Anatasa, B: Boehmita, R: Rutilo, C: Cristobalita.

En el caso de la Figura 54 b, las fases mineralógicas más importantes en el lodo rojo son hematites, goetita y sodalita, mientras que en el caso de la ceniza de cascarilla de arroz sólo se encuentra la cristobalita.

En la Tabla 6 aparecen las composiciones químicas de las materias primas empleadas para la síntesis de los geopolímeros obtenidas mediante fluorescencia de

rayos X (FRX). En ella se pueden apreciar que el metakaolín está compuesto en dos tercios de silicio, en su gran mayoría en forma cristalina como caolín, como se puede apreciar en la figura 52, y casi un 26 % de aluminio, en forma de minerales arcillosos. El resto está representado por cantidades casi inapreciables de óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos.

En la Tabla 7 están descritas las cinco composiciones diseñadas. Se diseñó una mezcla patrón de metacaolín puro y a continuación se diseñaron mezclas en las que en un porcentaje que oscila entre el 50 y el 60% de metacaolín fue sustituido por proporciones variables de ceniza de cascarilla de arroz (RHA) y lodo rojo (RM).

Tabla 6. Composición química, expresadas como óxidos, de las materias primas empleadas en la síntesis de geopolímeros, obtenidas mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

	Metakaolín	Lodo Rojo	Ceniza cascarilla de arroz
SiO₂	66,70	8,77	76,70
Al₂O₃	25,70	19,80	0,80
K₂O	3,10	0,14	0,90
Fe₂O₃	0,54	39,23	2,70
MgO	0,12	-	0,46
CaO	0,14	4,54	0,34
Na₂O	0,07	5,02	-
SO₃	-	-	0,12
TiO₂	0,26	10,09	-
P₂O₅	-	0,44	0,36
LOI	2,28	11,16	16,37

Tabla 7. Composiciones, en porcentaje en peso, de las cinco formulaciones diseñadas y la nomenclatura usada.

	MK	RMRHA1	RMRHA2	RMRHA3	RMRHA4
MK	100	50	50	40	40
RM	-	25	33	35	25
RHA	-	25	17	25	35
Si/Al	2,59	4,45	3,85	4,30	5,30

La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos para los ensayos de lixiviación realizados a los cuatro geopolímeros diseñados, así como a la referencia de los geopolímeros basados sólo en MK. La concentración de los elementos (en ppb) obtenidos para los geopolímeros de referencia (MK) son significativamente menores que para resto de mezclas preparadas con RHA y RM, excepto para los elementos Li, Co, Cu, Ga y Cs.

Los datos totales muestran que el contenido de metales pesados estaba por debajo del límite reglamentario para la clasificación de residuos peligrosos según TCLP. Los metales presentes en los geopolímeros quedan atrapados dentro de la matriz y no se liberan al medio ambiente en concentraciones que sean peligrosas para la salud. Por lo tanto, el estudio ambiental realizado a las muestras indica que no se prevén problemas ambientales serios para los geopolímeros sintetizados.

En general se puede afirmar que, a medida que aumenta la ratio de Si/Al aumenta la movilidad de los metales en la red geopolimérica. Así, la ratio Si/Al muestra la siguiente tendencia: RMRHA2 < MK < RMRHA3 < RMRHA1 < RMRHA4, y la gran mayoría de los metales estudiados muestran una mayor concentración en los lixiviados para las muestras RMRHA1 y RMRHA4. Esta tendencia está en concordancia con otros resultados similares encontrados en la bibliografía científica. Así [Tian et al., 2019] estudiaron la movilidad del elemento Cs en geopolímeros sintetizados con diferentes Si/Al ratios y encontraron que los geopolímeros con un bajo valor de Si/Al tenían una mejor retención de Cs.

Tabla 8. Resultados de concentración de los lixiviados para las muestras de MK y para las cuatro series de geopolímeros diseñados.

Component (ppb)	MK	RMRHA1	RMRHA2	RMRHA3	RMRHA4	USEPA regulated TCLP limits (ppb)
Li	51,64	42,31	35,91	37,40	28,35	N/A
Mg	30,24	1495,36	436,69	247,65	2162,49	N/A
Al	4618,83	7686,21	8499,82	7133,51	10022,86	N/A
K	13769,11	27799,44	24238,40	27346,49	31357,58	N/A
Ca	23,71	1441,64	418,74	553,26	2582,32	N/A
V	250,22	1798,92	2362,52	2601,43	1591,71	N/A
Cr	22,29	119,08	72,36	59,84	180,56	5000
Fe	33,88	455,11	290,93	170,34	1365,70	N/A
Co	0,35	0,27	0,18	0,22	0,66	N/A
Ni	0,68	2,50	1,01	0,81	3,45	250,000
Cu	14,43	4,08	6,02	12,82	6,26	5000
Zn	1,04	15,68	5,34	25,68	22,62	300,000
Ga	53,79	35,97	49,26	34,22	27,84	N/A
As	45,06	83,66	99,14	105,88	70,47	5000
Se	0,80	1,30	1,48	1,08	0,79	1000
Rb	11,26	30,56	33,56	32,90	36,94	N/A
Sr	1,47	38,07	11,20	22,77	59,95	N/A
Cd	0	0,07	0,04	0,07	0,06	1000
Cs	2,64	0,67	1,05	1,05	1,12	N/A
Ba	0,97	6,06	2,18	1,96	15,97	100,000
Hg	0,03	0,01	0,01	0,42	0,02	200
Pb	2,52	2,40	2,09	15,18	3,76	5000

En la Figura 55 se puede apreciar la tendencia observada en la resistencia a compresión a medida que aumenta la edad de curado de las piezas geopoliméricas.

La evolución de la resistencia a la compresión describe una tendencia en el que todas los geopolímeros diseñados incrementan la resistencia a compresión a medida que aumenta la edad de curado, sin embargo, la pendiente de incremento de estos valores es diferente.

Los valores de resistencia más altos aparecen para las muestras que están realizadas con metacaolín, es decir la mezcla usada como patrón. Los geopolímeros que contiene residuos presentan una resistencia a compresión más baja debido a esta sustitución. De ellos el valor más alto fue el obtenido para la mezcla RMRHA1 que

alcanzó 27 MPa a 60 días de curado. Las mezclas MK y RMRHA1 mostraron un incremento semilogarítmico con el tiempo de curado, generando un incremento más pronunciado a edades de curado más tempranas (hasta los 28 días). Las series RMRHA2 y RMRHA3 siguieron una tendencia lineal en su incremento con la edad de curado y alcanzaron valores más bajos de resistencia mecánica que RMRHA1, con 7.8 y 13.9 MPa respectivamente.

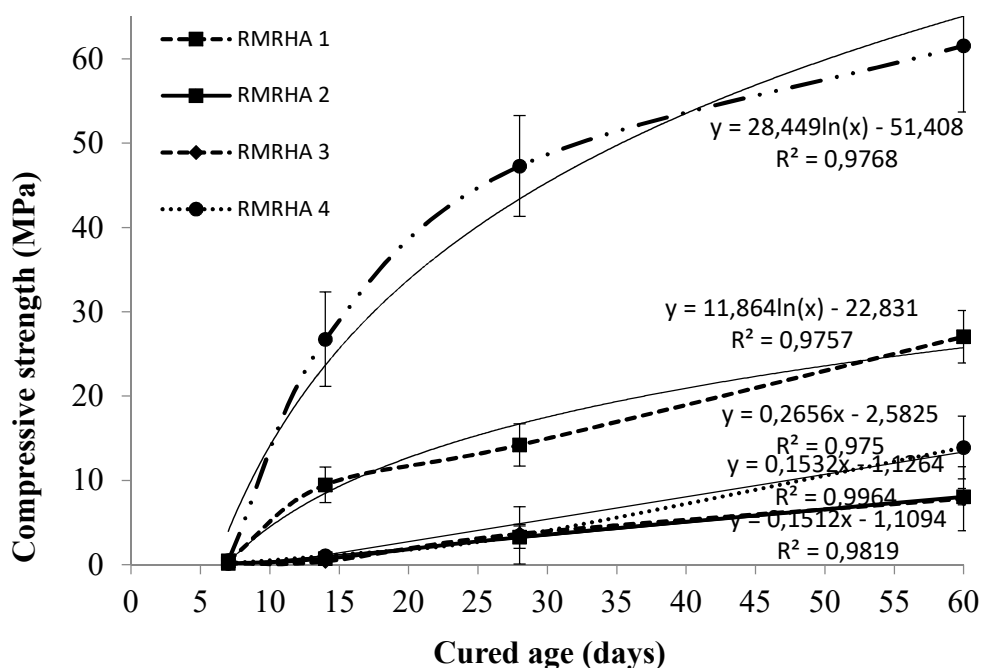


Figura 55. Gráficas de resistencia a compresión de las cinco mezclas geopoliméricas diseñadas.

En la Figura 56 aparecen las micrografías realizadas al microscopio electrónico de barrido (SEM) de las series RMRHA4 y RMRHA1 después de 28 días de curado. A través del estudio de la microestructura de los materiales se pueden hacer correlaciones con las propiedades mecánicas que exhiben los materiales. Así, en los microanálisis practicados (EDS) se puede apreciar las diferencias entre ambas mezclas en términos de diferencias en las ratios Al/Si. Cuando la ratio Si/Al está cerca de 1, como en el caso de la mezcla RMRHA4, micrografía a, los valores de resistencia a compresión son sensiblemente bajos. Sin embargo si esta ratio se desplaza hacia valores más elevados como en el caso de la micrografía b, donde la ratio Si/Al está próxima a 2, las resistencias mecánicas encontradas son superiores, lo que está relacionado con el contenido en silicio y el gel geopolimérico formado. El incremento de las resistencias mecánicas también se puede deducir del hecho observado en las micrografías SEM de que a

medida que aumenta la relación Si/Al disminuyen las grietas y defectos superficiales observados en las piezas.

El incremento de esta ratio Si/Al está relacionada con la formación de la red geopolimérica característica de estos materiales y que además es observada en los espectros de infrarrojo que aparecen en la figura 55. En dicha figura pueden observarse los espectros de infrarrojo (ATR-FTIR) practicados sobre las muestras. Hay que indicar que, según Fernández-Jiménez y Palomo (Fernández-Jiménez, et al. 2005), la interpretación de las bandas de absorción de los materiales geopoliméricos es complicada, y esto es debido a que en los espectros de vibración de los geopolímeros aparecen especies vítreas y amorfas que hace que las bandas asociadas a ellas sean anchas y difusas. En la Figura 55 a, aparece la que es la banda más importante asociada a los geopolímeros, está centrada a 965 cm^{-1} y es característica del proceso de formación de la red geopolimérica y corresponde al modo de tensión o de vibración asimétrica de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, que son típicas de la polimerización del grupo químico silicato que conlleva la formación del gel CSH (calcium silicate hydrate) (García-Lodeiro, et al., 2008) (Fernández-Jiménez, et al., 2008) (García-Lodeiro, et al., 2009).

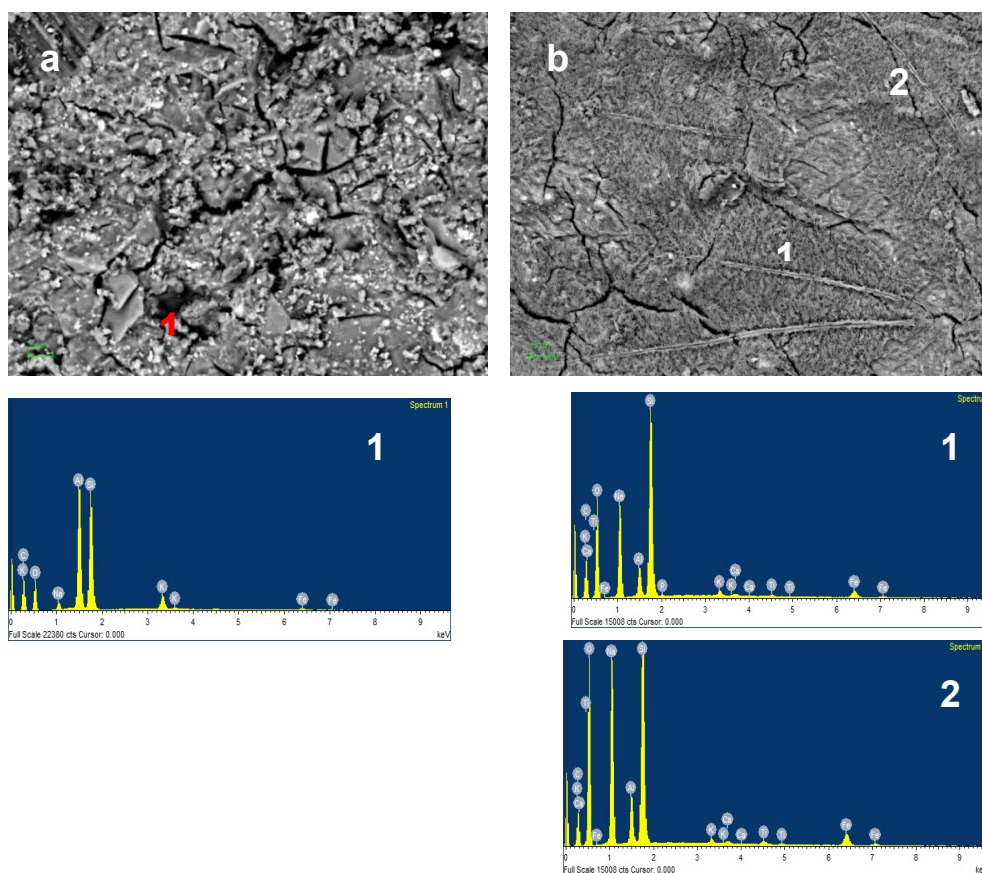


Figura 56. Micrografías obtenidas con microscopio electrónico de barrido, así como microanálisis (EDS) practicados a los geopolímeros RMRHA4 (a) y RMRHA1 (b).

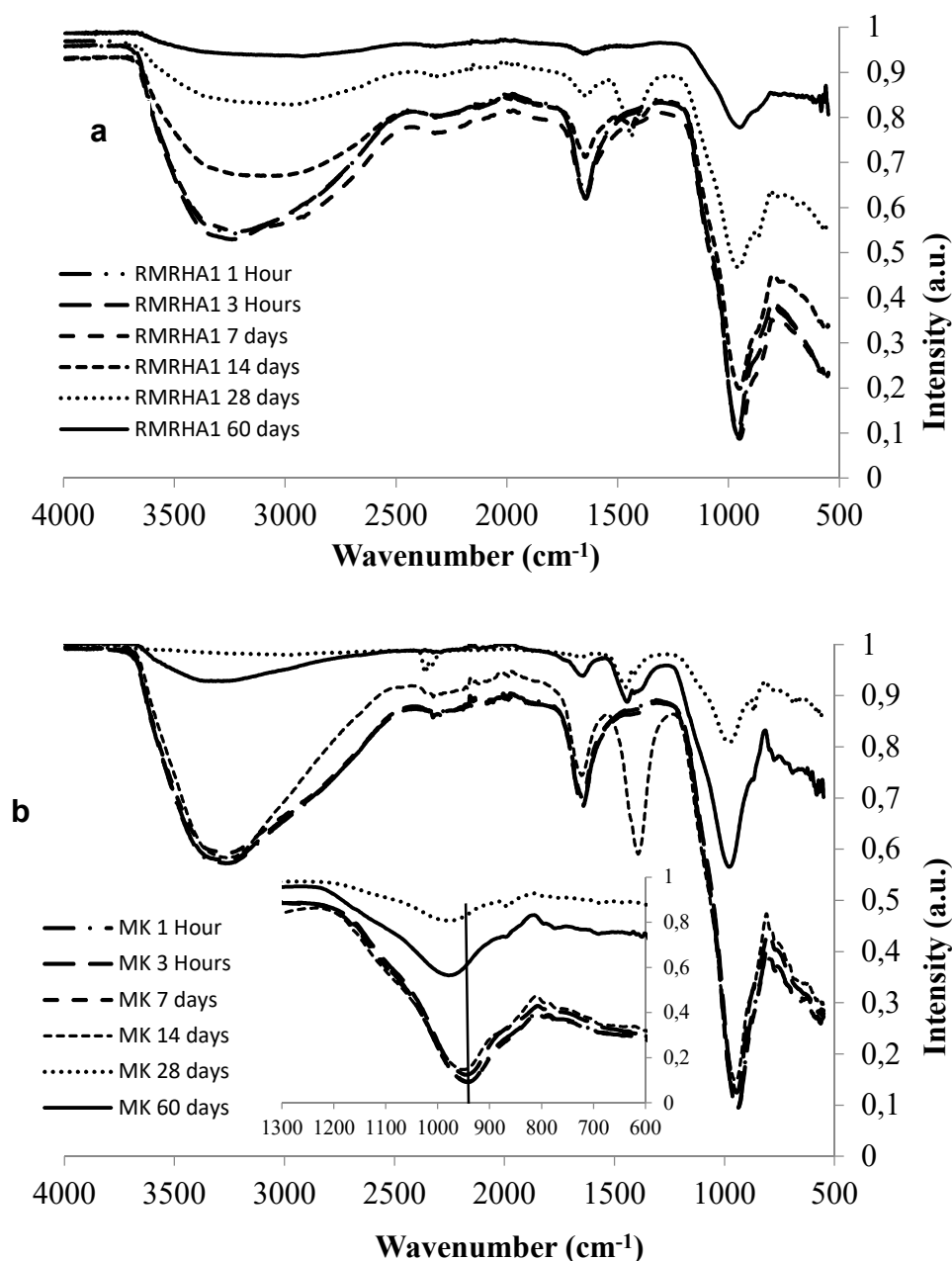


Figura 57. Espectroscopía ATR-FTIR de los geopolímeros: a) RMRHA1 y b) MK, a diferentes edades de curado.

Otro hecho a destacar es que, a medida que el proceso geopolimérico avanza con el tiempo de curado, se puede observar que las bandas de absorción se desplazan hacia mayores longitudes de onda, esto se puede apreciar muy bien en la banda centrada a 965 cm^{-1} que se encuentra ampliada en la Figura 55 b. La posición de esta banda varía con la ratio Si/Al del producto de reacción y normalmente este desplazamiento es indicativo del aumento del contenido de silicio en la red geopolimérica, hecho que ya ha sido constatado en los resultados de SEM/EDS. A nivel microestructural, el incremento

del contenido de Si implica una reducción del ángulo M-O-M (siendo M = Al o Si), lo que provoca un desplazamiento de la banda, a su vez provocado por que la fortaleza del enlace Al-O es mayor que la del Si-O.

La gran banda centrada a 1394 cm^{-1} y que desaparece a medida que aumenta el tiempo de curado de las piezas es debido a la carbonatación de las materias primas, ya que esta banda está asociada a las tensiones de vibración de los iones CO_3^{2-} , lo que indica la presencia de especies carbonatadas.

Tabla 9. Composición química, en porcentaje de óxidos, de las materias primas, metacaolín (MK), escorias de la industria del aluminio (AIS) y cenizas volantes de biomasa (FBA), obtenidas por Fluorescencia de Rayos X (XRF).

Contenido en óxidos (% en peso)	MK	AIS	FBA
SiO_2	66,50	8,60	41,2
Al_2O_3	25,66	56,22	8,05
Fe_2O_3	0,54	1,81	2,78
MnO	0,01	0,19	0,18
MgO	0,12	575	4,63
CaO	0,14	1,90	22,10
Na_2O	0,07	3,88	-
K_2O	3,10	1,41	6,78
TiO_2	0,26	0,54	0,45
P_2O_5	0,02	0,03	1,99
SO_3	-	0,19	0,28
SrO	-	-	0,05
LOI	0,28	18,47	-

7.1.2 Biomass fly ash and aluminium industry slags-based geopolymers

En este manuscrito publicado se empleó cenizas volantes procedentes de biomasa que contenían mezcla de residuos de poda del olivar con restos de poda de pino, con escorias de aluminio, para formular geopolímeros, empleando como materia prima de partida metacaolín.

Las composiciones químicas de las materias primas están presentes en la Tabla 9. En la misma se puede apreciar como la principal fuente de aluminio es proporcionada por las escorias de aluminio, aunque la cantidad que posee el metacaolín es también apreciable, y que el silicio es aportado tanto por el metacaolín como por las cenizas de biomasa

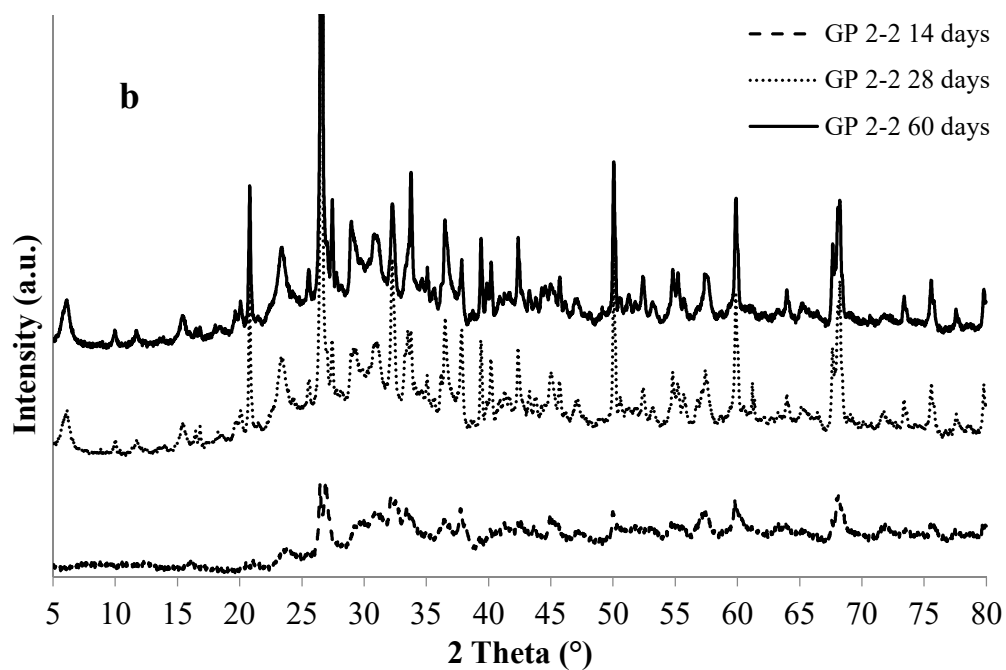
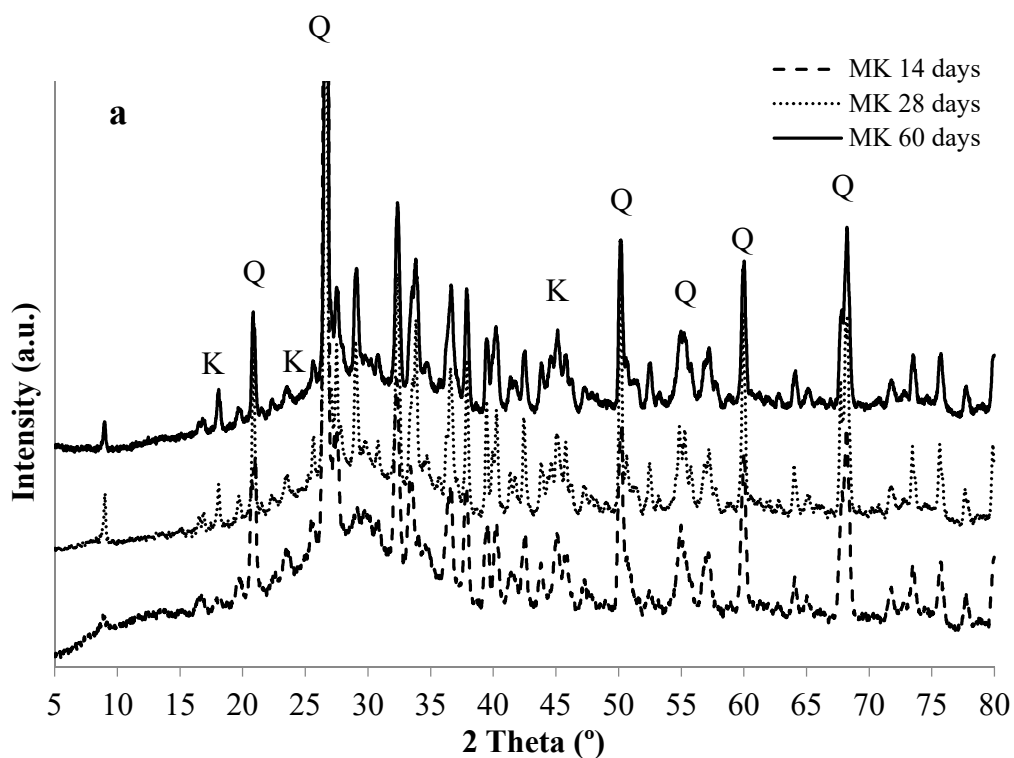
La difracción de rayos X (DRX) realizada a las materias primas mostró que las escorias están formadas por las siguientes especies cristalinas: corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$, cuarzo (SiO_2), óxido de hierro, aluminio y magnesio ($\text{MgAl}_{1.9}\text{Fe}_1\text{O}_4$), óxido de hierro, aluminio y sodio $\text{Na}_2(\text{Al,Fe})_{12}\text{O}_{19}$ y aragonito (CaCO_3). Por su parte, las cenizas volantes de biomasa presentan una gran variedad de picos de difracción diminutos que se ajustan con óxido de calcio y diversos aluminosilicatos, con las siguientes composiciones: $\text{Al}_{0.5}\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{O}_7\text{Si}_{1.75}$ and $\text{Al}_{0.83}\text{Ca}_{3.027}\text{Fe}_{1.17}\text{O}_{12}\text{Si}_3$. Finalmente, el metacaolín tiene una composición cristalina compuesta casi en exclusiva por cuarzo, tal y como se puede comprobar en la Figura 52.

Los geopolímeros fueron formulados siguiendo la Tabla 10. Se realizaron cinco formulaciones diferentes en las que fueron modificando las cantidades en peso de las materias primas para modifica la ratio Si/Al.

Tabla 10. Tabla de composiciones, en porcentaje en peso, en materias primas de las cinco formulaciones de geopolímeros preparadas.

	MK	GP1	GP2	GP3	GP4
MK	100	50	50	40	40
AIS	-	25	33	35	25
FBA	-	25	17	25	35
Si/Al	2,59	2,30	1,95	1,85	2,35

Los resultados obtenidos, una vez observados los geopolímeros obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización, fueron muy buenos, consiguiendo observar la formación de la red geopolimérica característica de estos materiales. Así, en la Figura 56 se aprecian los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) de los resultados más relevantes.



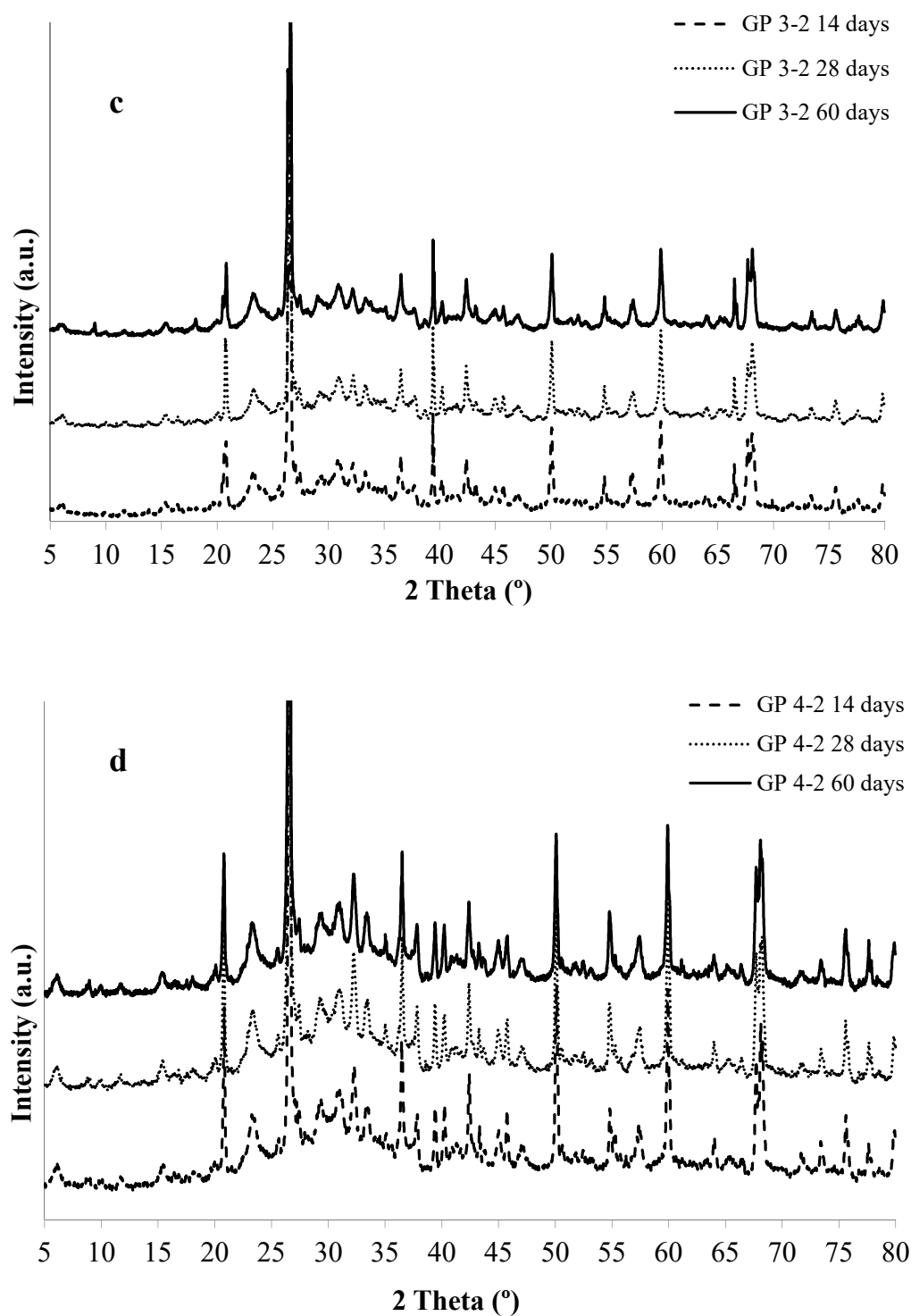
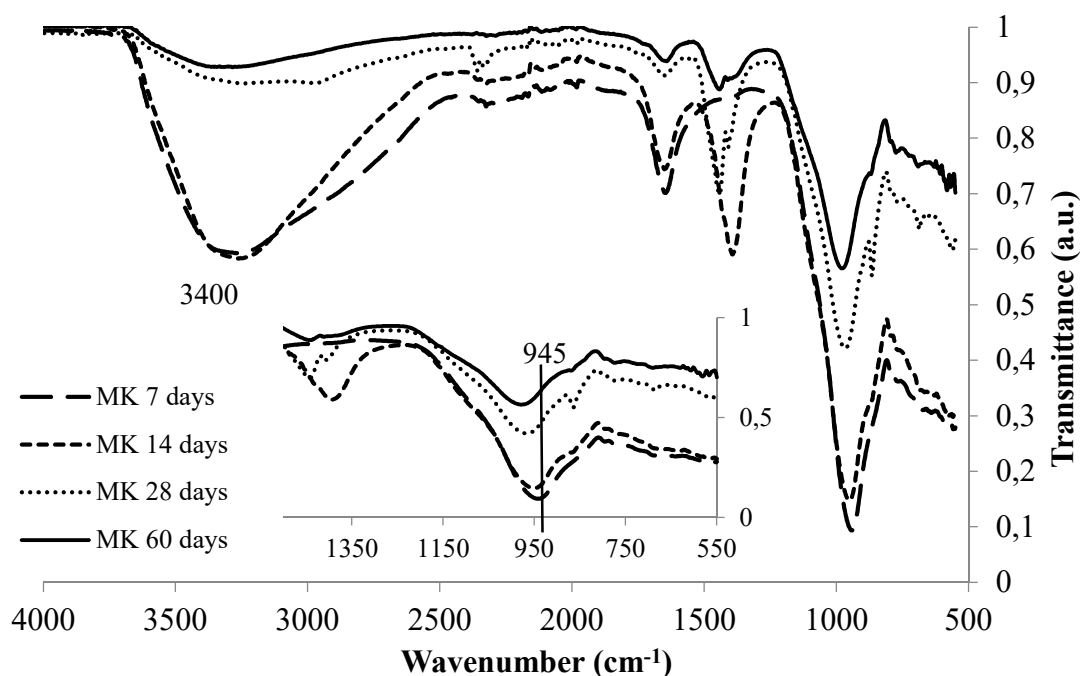
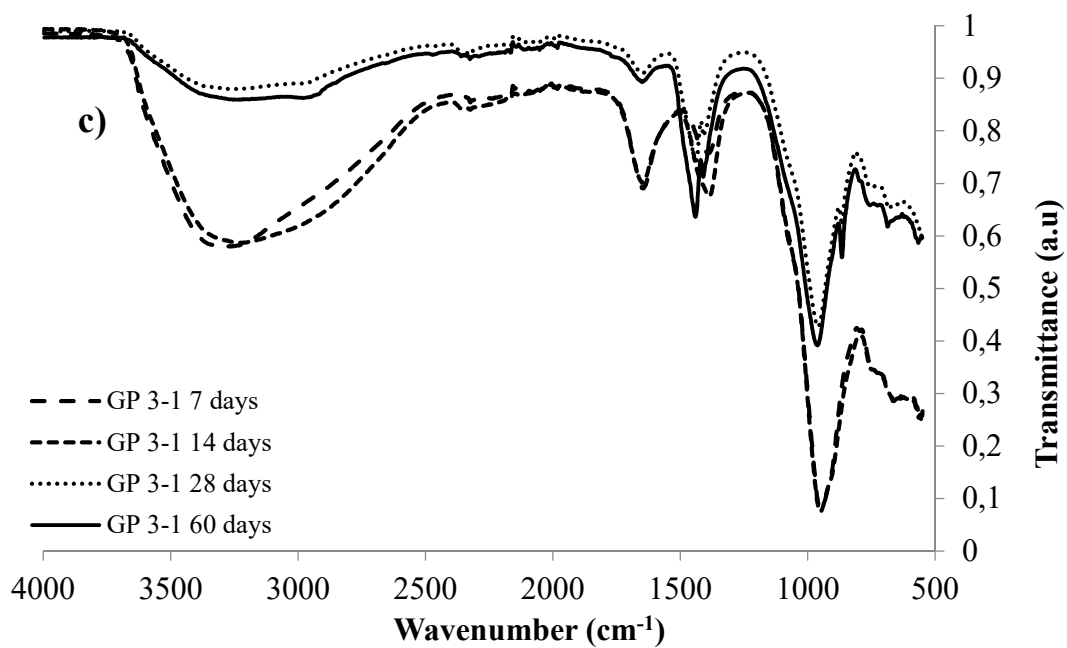
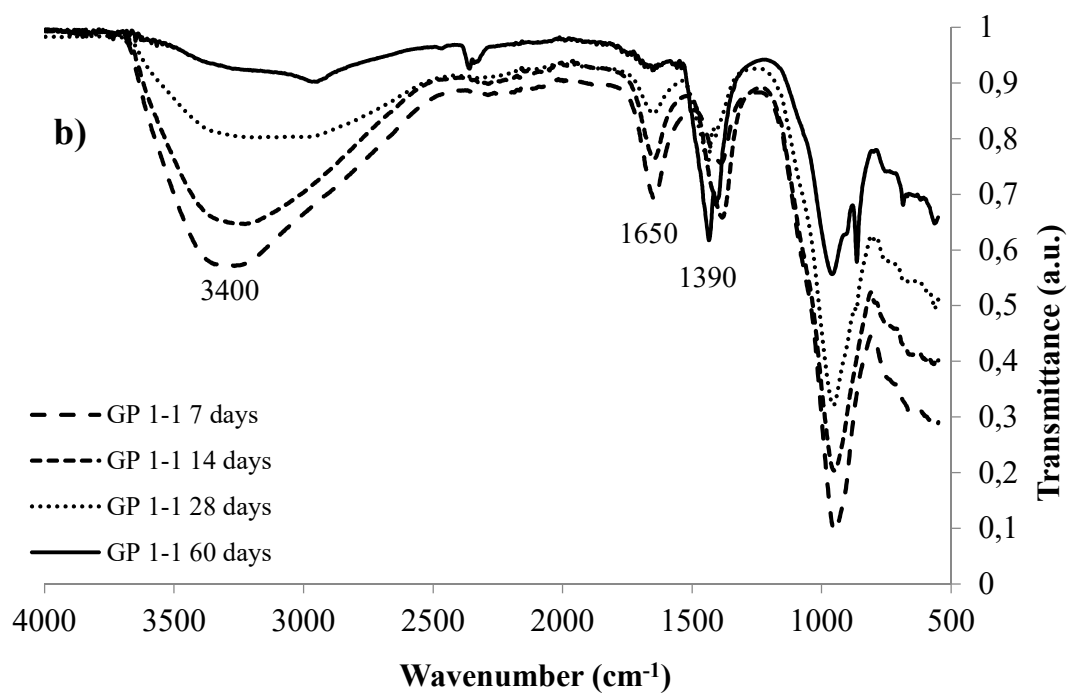


Figura 58. Difractogramas de los materiales obtenidos medidos a diferentes edades de curado: a) Metacaolín puro, b) Serie GP2, c) Serie GP3, y d) Serie GP4

La Figura 58 a muestra la evolución de las especies cristalinas formadas en la serie usada como patrón, de metacaolín puro, después de su activación alcalina. Se puede apreciar que existe un gran pico ancho situado entre 18° y $40^\circ 2\theta$, centrado a $29^\circ 2\theta$, con una estructura de gran joroba, que es típica de los materiales geopoliméricos, que son en ese intervalo bastante amorfos, y que se encuentra en concordancia con lo encontrado por otros autores previamente (Zhang, et al., 2014). Esta “joroba” o “colina” también puede observarse, aunque en menor extensión en el resto de series analizadas (Figura 5 b, c y d). Otro hecho significativo que explica el avance de la reacción de geopolimerización es el aumento en la intensidad de los picos a edades avanzadas de curado, como ocurre en los picos que se encuentran en $2\theta = 20.8, 23.3, 33.8, 50.1, 59.9$ y 68.1 , hecho que apenas ocurre a edades tempranas, lo que es indicativo de la cinética de reacción no demasiado rápida, aunque esta última afirmación debería de estudiarse con mucha mayor extensión en posteriores estudios.

La formación de las especies que caracterizan a los geopolímeros también se puede encontrar tras analizar los resultados de la espectroscopía de infrarrojo (ATR-FTIR). Así, en la Figura 59 se puede apreciar cómo evolucionan las bandas de absorción registradas para cada una de las series formuladas





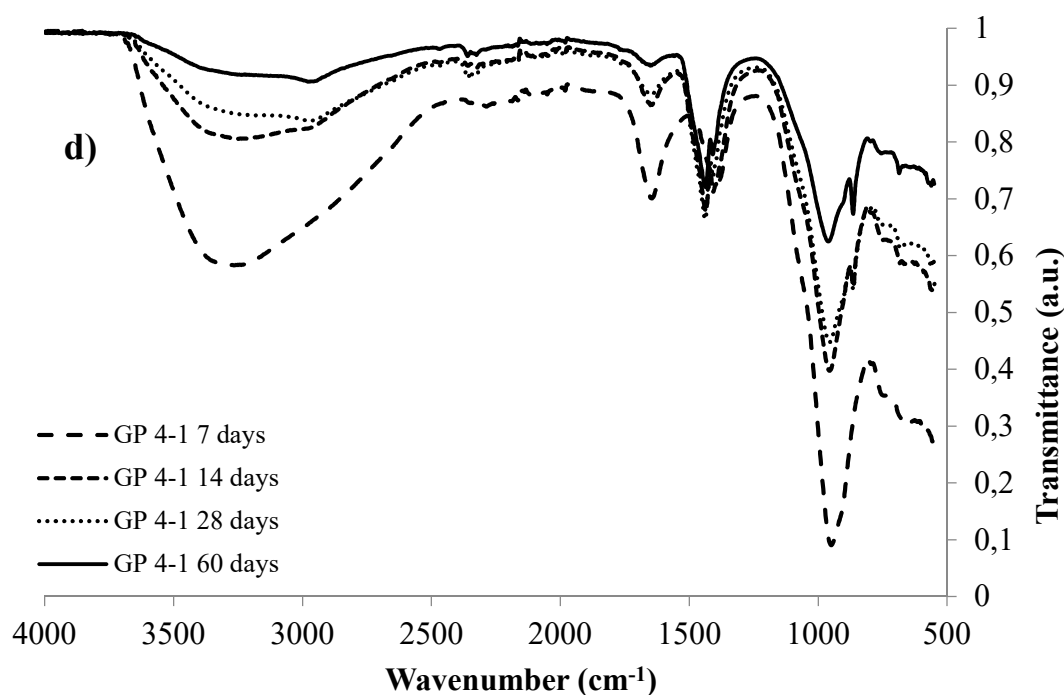


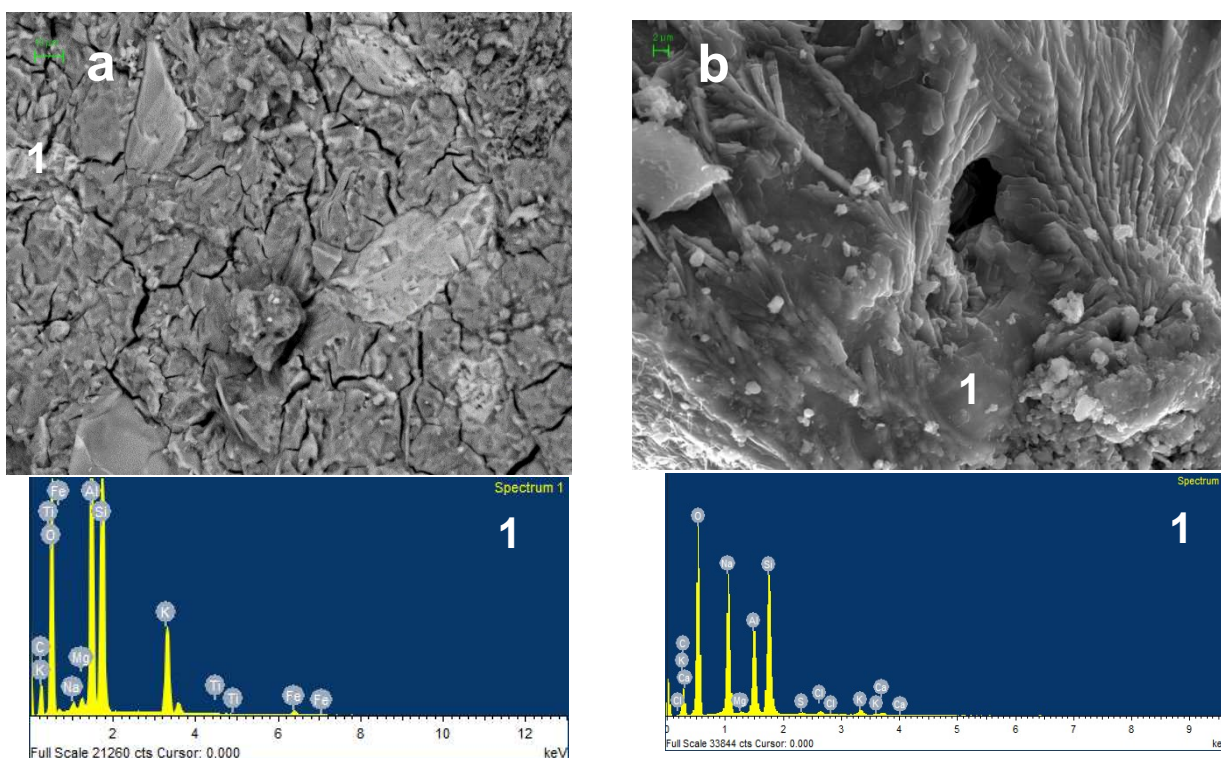
Figura 59. Espectros de infrarrojo (ATR-FTIR) de los materiales obtenidos medidos a diferentes edades de curado: a) Metacaolín puro, b) Serie GP2, c) Serie GP3, y d) Serie GP4.

Hay diferentes bandas de vibración que caracterizan a los geopolímeros, pero tal vez una de las más importantes se trata de la que se encuentra localizada a 1430 cm^{-1} , que es apenas visible a edades de 7 y 14 días, pero que crecen en intensidad a medida que se supera el mes de curado de las piezas (a partir de 28 días). Lo mismo se puede afirmar para la banda situada a 1390 cm^{-1} . Esta última es asociada a la tensión de vibración del enlace O-C-O debido a la carbonatación atmosférica, lo que sugiere la formación de especies carbonatadas en la mezcla (Cyr, et al., 2016). Además de estos dos picos hay un gran rango comprendido aproximadamente entre los 600 y los 800 cm^{-1} del espectro de infrarrojo en que aparecen varias bandas de intensidad débil, especialmente una centrada a 685 cm^{-1} , que son indicativas de un proceso de polimerización sufrido por los materiales en los oligómeros durante el proceso de polimerización (Kamseu, et al., 2013).

Otro de los fenómenos observados que demuestran que la reacción de geopolimerización se ha producido, es algo que se ha descrito anteriormente por otros autores (Frost, et al., 1996), y es el desplazamiento de las bandas de absorción hacia mayores números de onda (cm^{-1}), y esto es especialmente acusado en la banda centrada a 945 cm^{-1} en las muestras de metacaolín (Figura 59 a). La banda situada a 1640 cm^{-1} , que se asocia a δ_{OH} se reduce a edades tempranas para llegar a desaparecer

e medida que transcurre el tiempo. Este fenómeno revela que se ha producido una reacción de policondensación, así como la banda ancha que se encuentra localizada a 3400 cm^{-1} y que es atribuible a ν_{OH} se reduce a medida que el agua se consume durante el avance de las diferentes etapas de la reacción de geopolimerización (Peyne, et al., 2017).

Otra de las técnicas que permiten observar el grado de avance de las reacciones de geopolimerización así como investigar sobre los cambios en la morfología y en las propiedades físicas es la microscopía electrónica de barrido (MEB), y que tras practicar diversos microanálisis (EDS) en la superficie de fractura de los geopolímeros, permite observar la formación de los mismos y las especies químicas formadas. Así, en la Figura 58, se pueden apreciar las micrografías de las muestras preparadas en las que se ha conseguido identificar el gel geopolimérico, el cual consiste principalmente en fases y microestructuras vítreas, lo que está de acuerdo con lo observado en los patrones de difracción de rayos X donde se ha identificado amplias zonas en las que aparecen fases amorfas o vítreas, así como en diversas bandas localizadas en los espectros de infrarrojo.



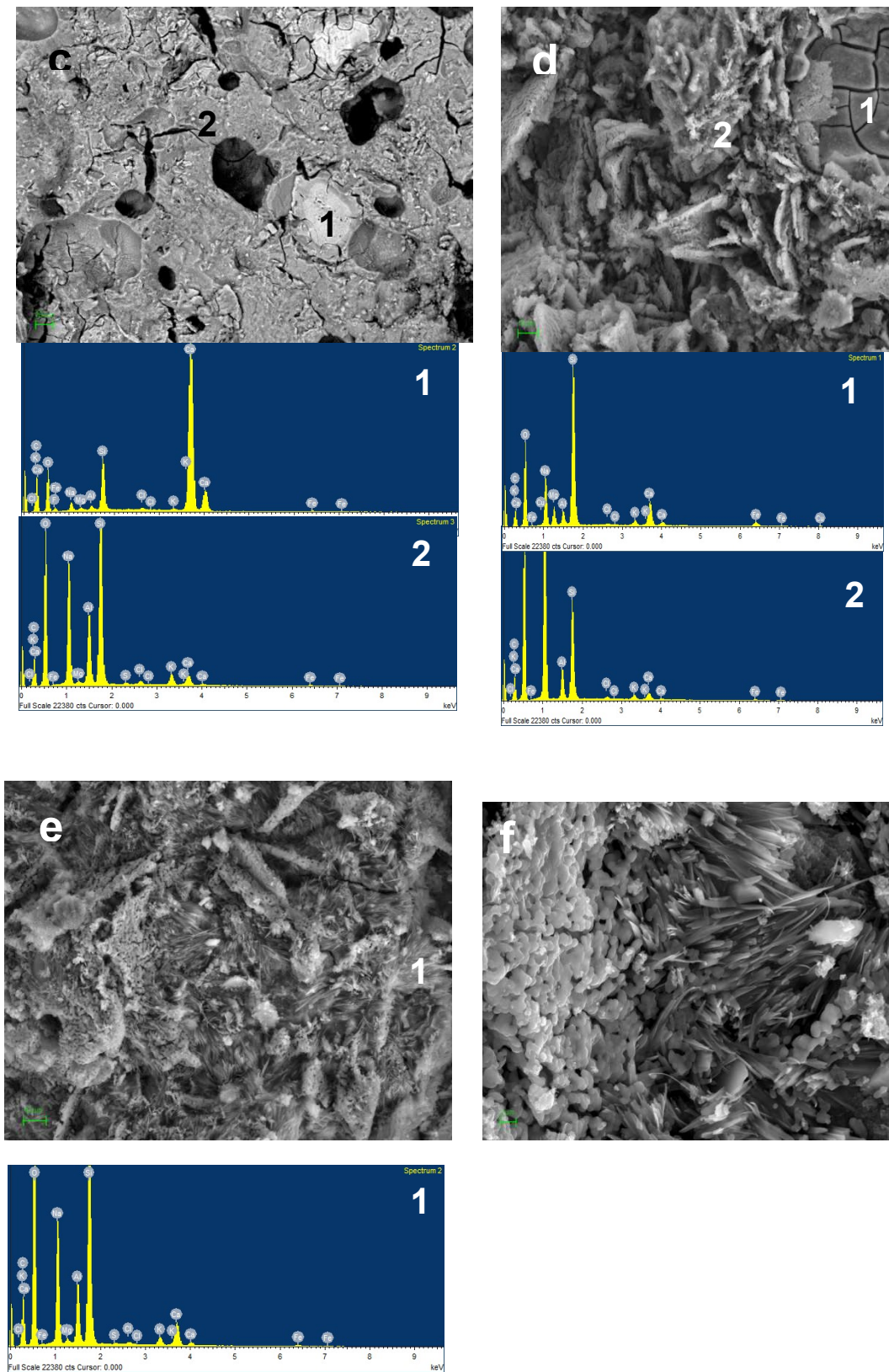


Figura 60. Micrografías electrónicas de barrido (MEB) y microanálisis (EDS) practicados de los geopolímeros obtenidos: a) MK, b) GP3, c) GP4, d) GP2 y e) f) GP1.

En la Figura 60 e, el microanálisis practicado en los cristales en forma de aguja muestra la presencia de Si, Na, Ca y Al, sin embargo, la cantidad de Si en este tipo de estructuras es relativamente bajo comparado con el detectado en la matriz (ver microanálisis de la Figura 60 b). la aparición de poros en la estructura, como se puede apreciar en la Figura 60 a y c, podría ser debido a aire atrapado durante la etapa de agitación del slurry (Papa, et al., 2014).

7.1.3 Effect of olive-pine bottom ash on properties of geopolymers based on metakaolin

El tercer manuscrito publicado relacionado con los geopolímeros es en el que se utilizó como materia prima para formular los geopolímeros cenizas de fondo (Bottom ash) procedentes de calcinación de biomasa. En el mismo se pretende hacer una sustitución parcial por parte de estas cenizas de la materia prima más ampliamente usada por la comunidad científica hasta ahora, el metacaolín.

En la Tabla 11 aparecen los parámetros usados para formular cinco series de geopolímeros en los que se fueron modificando las ratios de Si/Al y de Si/Na, y se mantuvieron constantes el resto de variables, como son las cantidades de activador alcalino: NaOH/Silicato sódico, así como las cantidades de agua y la ratio líquido/sólido.

Tabla 11. Tabla de composiciones, en porcentaje en peso, en materias primas de las cinco formulaciones de geopolímeros preparadas, así como otros parámetros usados en la formulación.

Muestra	Ratio Si/Al	Ratio Si/Na	MK (g)	OPBA (g)	NaOH (g)	Agua (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	Ratio líquido/sólido	Grado de reacción (%)
0MK-100OPBA	1,63	0,42	450,0	0	80	195	300	0,85	54
0MK-100OPBA	1,91	0,44	337,5	112,5	80	195	300	0,85	50
0MK-100OPBA	2,32	0,46	225,0	225	80	195	300	0,85	48
0MK-100OPBA	3,05	0,49	112,5	337,5	80	195	300	0,85	42
0MK-100OPBA	4,62	0,52	0	450,0	80	195	300	0,85	33

En la Figura 61 aparecen unas fotografías de los geopolímeros obtenidos después de ser desmoldados.



Figura 61. Los geopolímeros obtenidos, de izquierda a derecha (porcentajes en peso) 0 % OPBA, 25 % OPBA, 50 % OPBA, 75 % OPBA, 100 %OPBA.

Hay que destacar que el aporte de Si para generar el geopolímero es obtenido de ambas materias primas, sin embargo, el aluminio es aportado principalmente por el metacaolín. Es de resaltar el contenido de casi el 20 % en peso de calcio en la composición química de las cenizas de fondo de biomasa (OPBA). En la Tabla 13 aparece la composición química en detalle, obtenida mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) de ambas materias primas con las que han sido formulados los geopolímeros.

Tabla 12. Composición química de la ceniza de fondo de biomasa y del metacaolín.

Contenido en óxidos (%)	Cenizas de Fondo de Biomasa (OPBA)	Metacaolín (MK)
SiO ₂	46,10	58,03
Al ₂ O ₃	12,04	40,29
Fe ₂ O ₃	4,78	0,42
CaO	19,65	0,09
MgO	3,71	0,11
MnO	0,09	0,01
Na ₂ O	0,78	0,02
K ₂ O	4,59	0,39
TiO ₂	0,83	0,15
P ₂ O ₅	1,12	0,07
SO ₃ ⁻	0,41	0,01
LOI	5,58	0,36

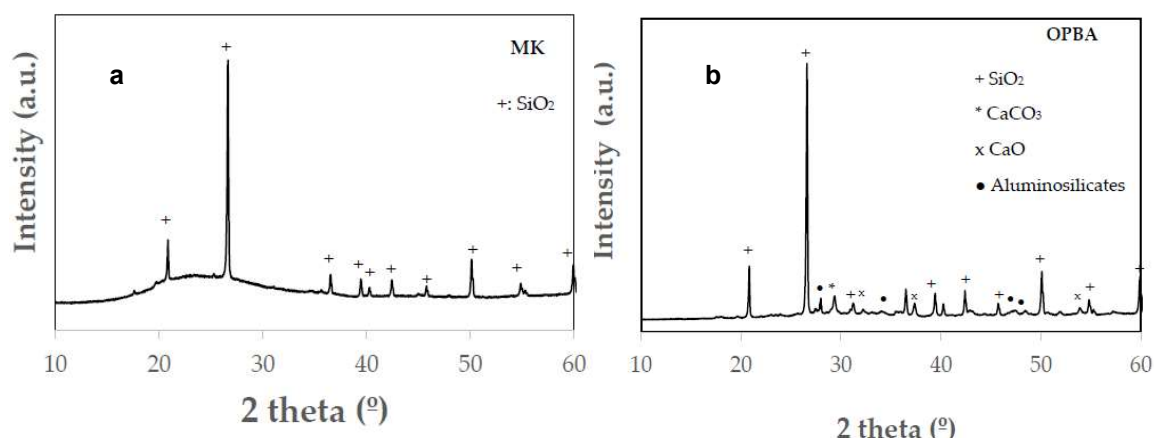


Figura 62. Patrones de difracción de las materias primas empleadas en la formulación de los geopolímeros: a) metacaolín (MK) y b) ceniza de fondo de biomas (OPBA).

La composición mineralógica de las materias primas se encuentra en la Figura 62 a, donde aparecen los dos difractogramas con las fases cristalinas halladas. Así, en el metacaolín, el único precursor presente es el cuarzo. Sin embargo, hay que destacar un hecho que es importante, y es que el halo observado entre el ángulo 2θ $20-30^\circ$ es el responsable de la reactividad química del metacaolín para reaccionar y formar geopolímeros, y este halo es atribuido al alto grado de amorfización que posee la muestra. Por otro lado, el patrón de difracción de la OPBA (Figura 62 b) indica que sus fases cristalinas son principalmente sílice y carbonato de calcio, aunque también posee una gran cantidad de pequeños picos de difracción que corresponden al óxido de calcio y otros aluminosilicatos.

Un aspecto importante a considerar a la hora de describir el grado de reactividad de las materias primas es el tamaño de partícula. Por eso se realizó el análisis de distribución de tamaño de partícula a las mismas. Este análisis puede apreciarse en la Figura 63, donde se observa claramente que el tamaño de tamaño de partícula del precursor MK son más finas que las de OPBA. Así, el tamaño medio de partícula D_{50} es 9.6 micras para MK y de 52.6 para OPBA.

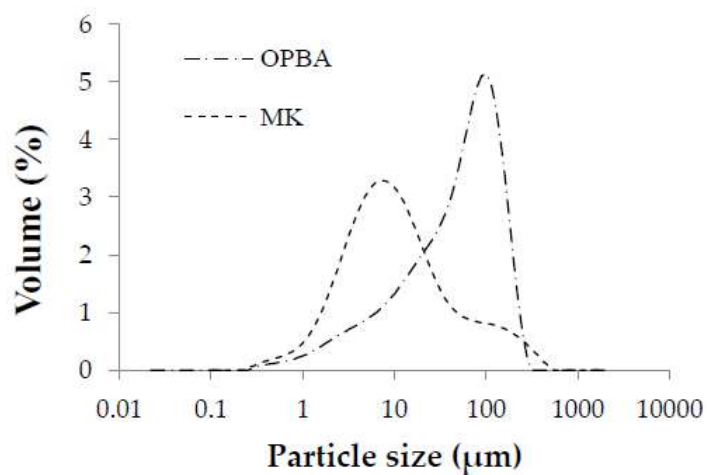


Figura 63. Distribución de tamaño de partícula de las materias primas.

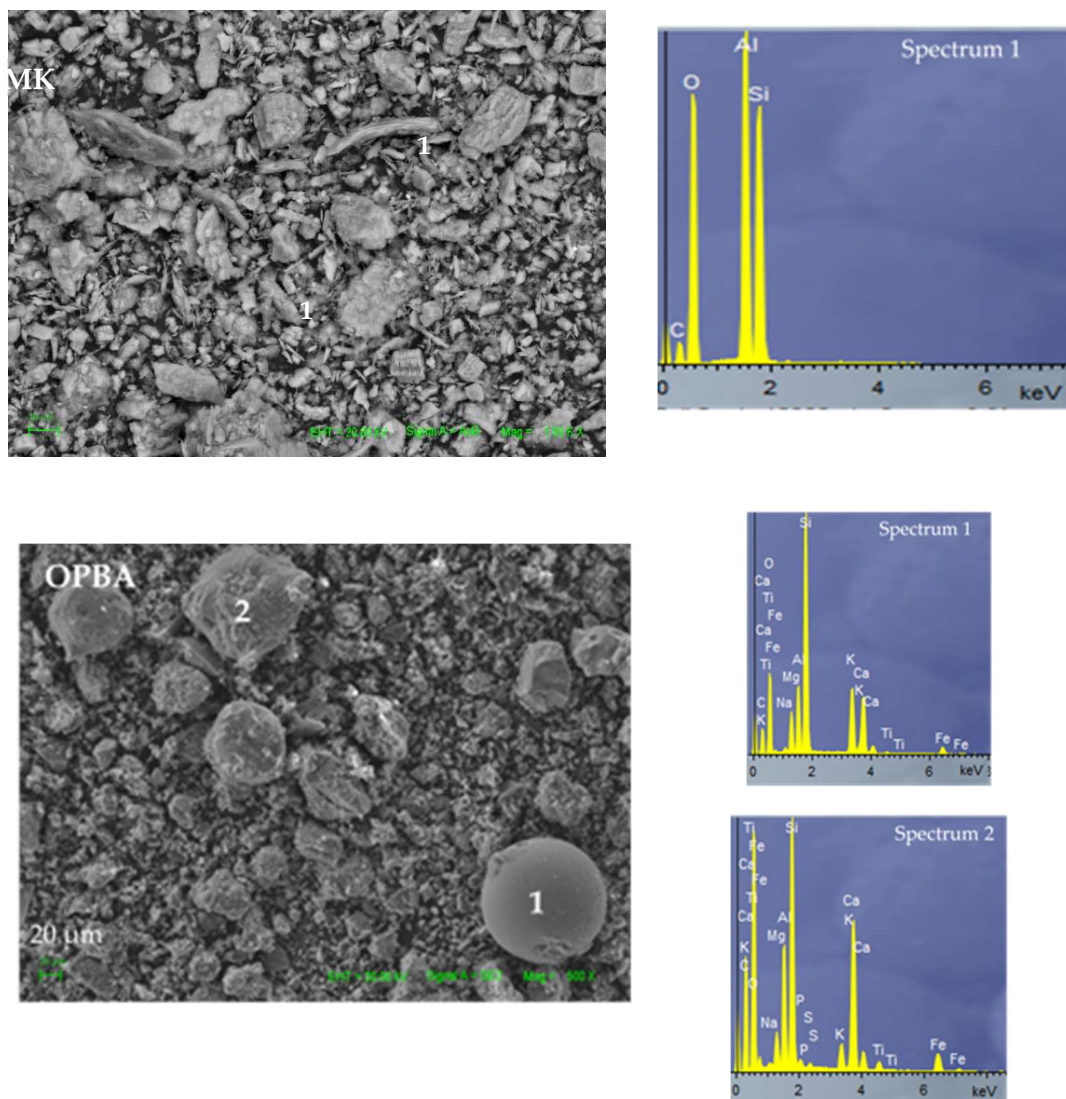


Figura 64. Micrografías de las materias primas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis realizados.

En la Figura 64 se encuentran micrografías de las materias primas obtenidas mediante MEB/EDS. Las partículas de MK tienen una morfología de escamas deformadas, todas ricas en Si y Al, los principales componentes de MK como se puede comprobar en la composición química de la Tabla 12. Las cenizas de fondo de biomasa presentan dos tipos de partículas, partículas esféricas e irregulares. Ambas partículas son ricas en Si, Al, Ca, Mg y K, siendo las más ricas en calcio las partículas aciculares.

En el proceso de endurecimiento de los geopolímeros se forman una serie de enlaces químicos como consecuencia de las reacciones químicas que ocurren una vez que se agrega la solución activadora a la mezcla. Estos enlaces químicos pueden ser observados por ATR-FTIR. En la Figura 65 aparecen los espectros de infrarrojo de las muestras diseñadas después de 28 días de curado, así como de las dos series patrón, las de metacaolín puro y la de cenizas de fondo de biomasa pura.

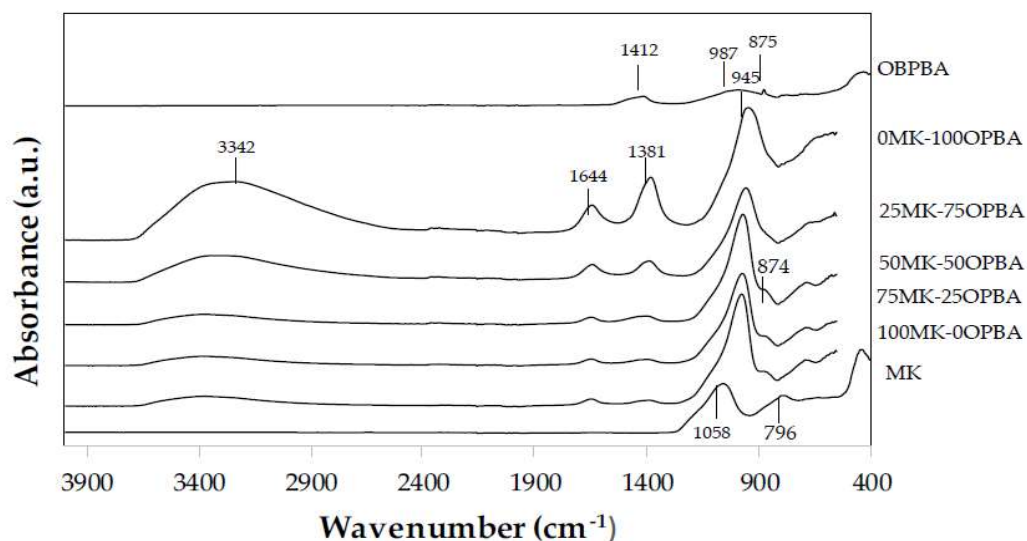


Figura 65. Espectros de infrarrojo (ATR-FTIR) de los materiales obtenidos medidos a 28 días de curado.

En las materias primas MK y OPBA aparecen dos bandas centradas en 1058 cm^{-1} y 987 cm^{-1} respectivamente, ambas son características de los modos de estiramiento del enlace T-O-T, donde T puede ser Si o Al. Estas bandas, con la incorporación de la solución activadora, muestra un cambio hacia números de onda más bajos ($974\text{--}945\text{ cm}^{-1}$) para geopolímeros que contienen entre 0 y 100 % en peso de cenizas OPBA. El desplazamiento observado puede estar asociado a la disolución de la fuente de aluminosilicato. Este desplazamiento indica que el grupo silicato se ha geopolimerizado formando el gel geopolimérico. El desplazamiento de la banda hacia mayores longitudes de onda a medida que disminuye el porcentaje de OPBA, podría estar influenciado por

una menor disponibilidad de calcio en las muestras. La presencia del gel N-A-S-H tiene una mayor preponderancia sobre la aparición del segundo gel, (N, C) -A-S-H, cuya formación es posterior debido a la incorporación de una mayor cantidad de calcio (García-Lodeiro, et al., 2011).

Existen otras bandas asociadas a la presencia y generación del gel geopolimérico, concretamente en la región entre 1400 y 900 cm^{-1} existe dos bandas centradas a 974 y 945 cm^{-1} , se encuentran dos bandas asociadas a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces característicos del gel: Si-O-Si y Si-O-Al. Existe otra región, la comprendida entre 800 y 600 cm^{-1} donde se pueden observar las bandas relacionadas con la vibración de estiramiento de los enlaces Al-O, específicamente aquellos en los que los iones Al poseen coordinación 4.

El cambio producido en las materias primas mediante el proceso de geopolimerización también puede apreciarse en la Figura 66, en ella se encuentran los difractogramas de los geopolímeros diseñados, así como los de las materias primas para su comparación. La difracción de rayos X (DRX) identifica especies mineralógicas cristalinas que no intervienen en el proceso de geopolimerización, puesto que sólo reaccionan las especies que carecen de orden, es decir las amorfas, que no son identificadas mediante DRX, sin embargo, sí puede apreciar que la intensidad de los picos es menos intensa, lo que indica que la superficie de los cristales ha sido atacada por el medio de reacción alcalino tan agresivo donde se encuentran.

Existen algunos picos de sustancias cristalinas de nueva formación que son características de los geopolímeros, como es el caso del gel CSH que puede observarse en algunos difractogramas. Además, es indicativo de la formación de geopolímero la aparición de un gran halo de sustancia amorfa, entre los valores de 20° y 35° de 2θ , ver Figura 65, tal y como se puede apreciar en la desviación que aparece respecto de la línea base del difractograma entre los ángulos 2θ mencionados anteriormente. Esta aparición de gel geopolimérico amorfo corrobora lo observado espectroscópicamente mediante ATR-FTIR en la Figura 67.

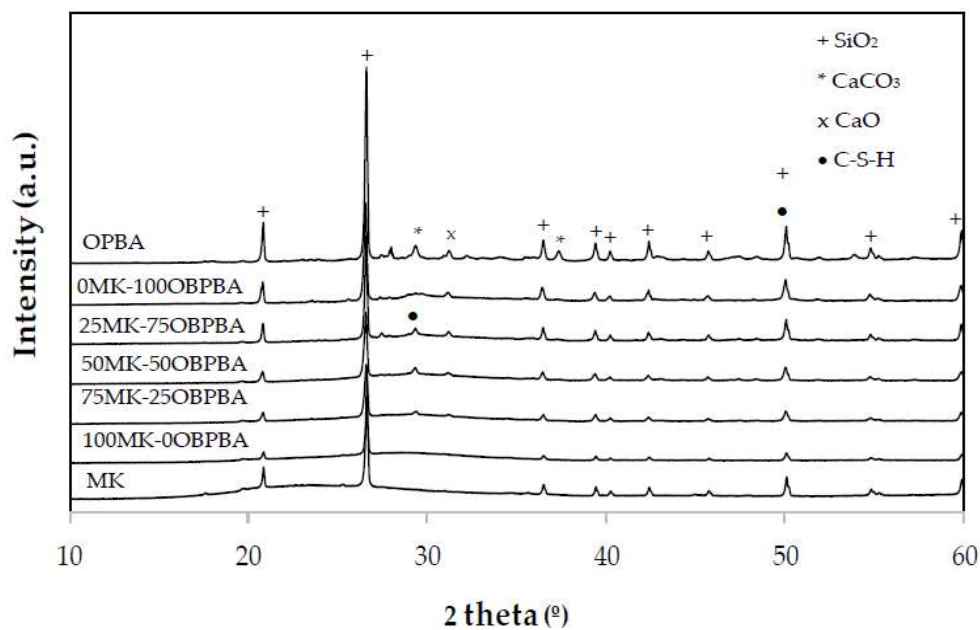


Figura 66. Difractogramas de los geopolímeros diseñados xMK-yOPBA y de las materias primas OPBA y MK.

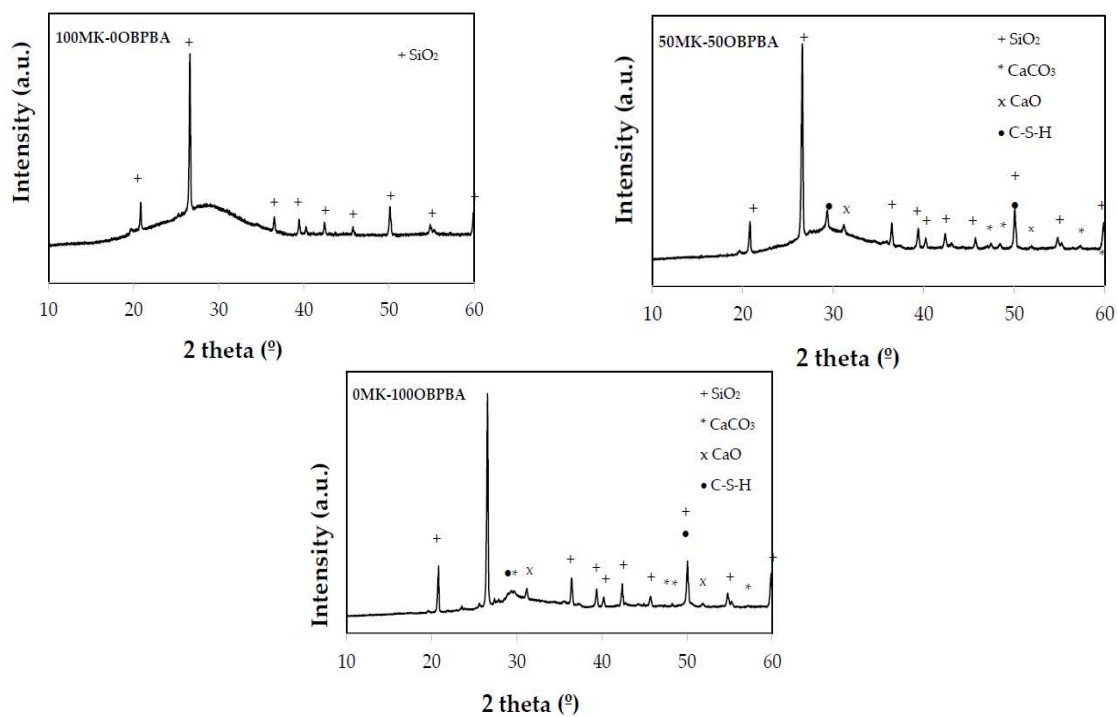


Figura 67. Difractogramas de los geopolímeros 100MK-0OPBA, 50MK-50OPBA y 0MK-100OPBA donde se aprecia el halo de gel amorfo.

Otro de los aspectos fundamentales a estudiar de los geopolímeros, una vez puesta de manifiesto su formación mediante las técnicas como espectroscópicas y de difracción es estudiar su desempeño como materiales de construcción. Para ello, uno de los aspectos más importantes es conocer cómo se comporta frente a ataques químico y su vulnerabilidad a las condiciones meteorológicas. Esta resistencia a agentes externos se evalúa mediante el estudio de la porosidad aparente, la absorción de agua y la densidad de los materiales.

En la Figura 68 aparecen los datos comparando la porosidad aparente y la absorción de agua para las diferentes series de geopolímeros diseñados en este estudio. Se pueden observar algunas tendencias, así los geopolímeros usados como control y aquellos que contienen más de un 50% en peso de cenizas de biomasa (OPBA) tienen alta porosidad aparente y por tanto una baja densidad (ver Figura 68). El progresivo incremento de la cantidad de cenizas genera un progresivo descenso de la porosidad aparente, hecho que genera, como consecuencia, un aumento de la densidad. La tendencia que sufre la densidad de las piezas aparece en la Figura 68 y puede apreciarse cómo, a medida que aumenta el porcentaje de ceniza en los geopolímeros, la densidad aumenta ligeramente desde 1251 kg/m^3 para los geopolímeros de referencia con un 100 % de MK, hasta los 1407 kg/m^3 para los geopolímeros obtenidos con ceniza pura, 100 % OPBA. Es de resaltar que este incremento de los valores de densidad es consecuencia de la formación de una microestructura más densa al producirse el mayor avance de la reacción de geopolimérica, principalmente debido al calcio que poseen las cenizas. Este mecanismo de densificación es análogo al que acontece en la pasta de cemento cuando se añaden a la misma otros materiales complementarios como las cenizas volantes de combustión de carbón o escorias metalúrgicas.

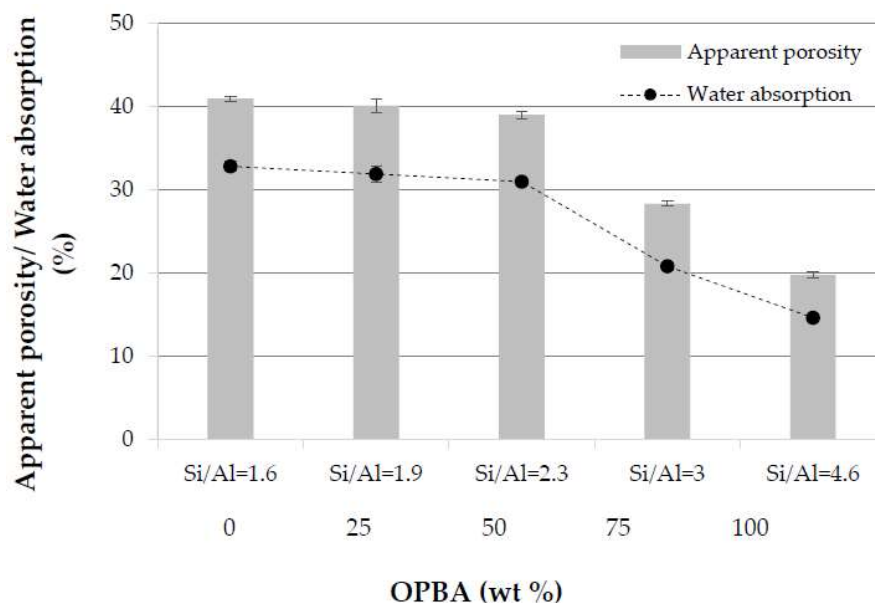


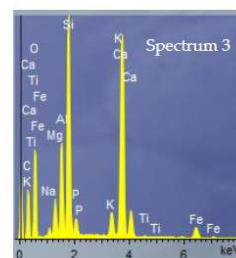
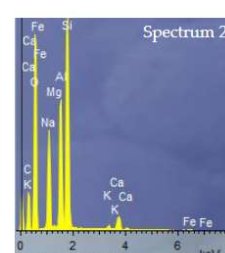
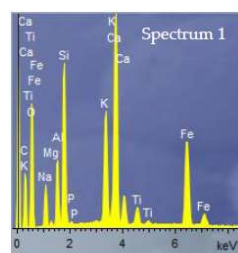
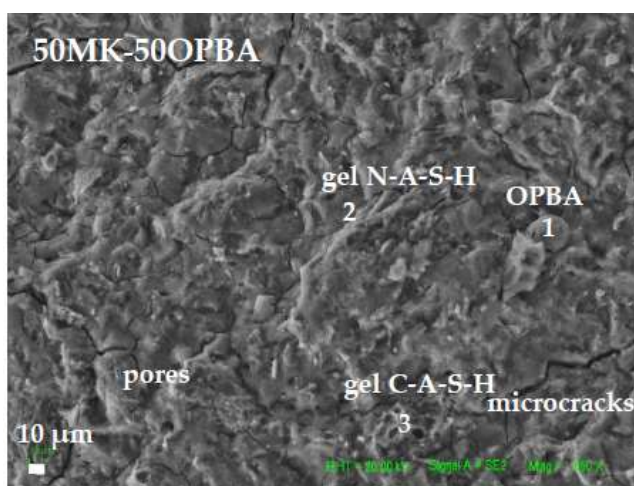
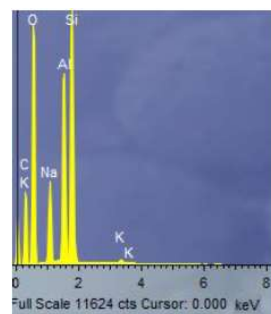
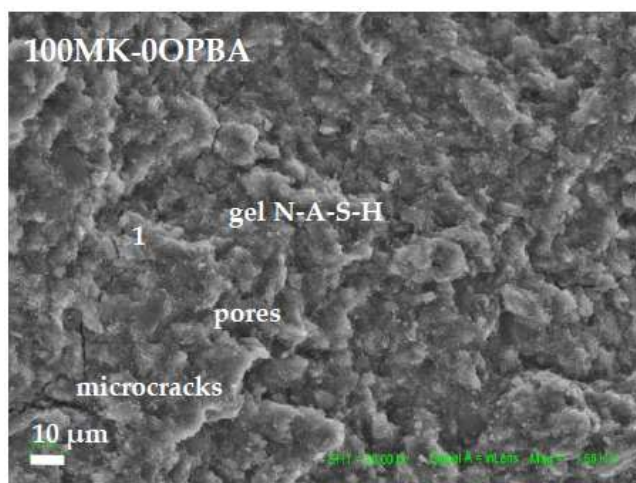
Figura 68. Evolución de la porosidad aparente y absorción de agua de las diferentes series de geopolímeros después de 28 días de curado.

La absorción de agua es una medida indirecta de la porosidad abierta de los materiales y, como es de esperar, sigue la misma tendencia que la porosidad aparente, tal y como se puede apreciar en la Figura 68.

El estudio microestructural de las muestras confirma la aparición del gel causante de las propiedades tan interesantes de los geopolímeros. Así, en la Figura 69 se muestran las micrográficas de los geopolímeros sintetizados a 28 días de curado. El microanálisis EDS fue practicado en diferentes puntos de las micrográficas, indicando por ejemplo la aparición del gel aluminosilicato de sodio hidratado (N-A-S-H) en la muestra 100 MK-00PBA. Sin embargo, la adición de calcio procedente de las cenizas de biomasa promueve la aparición de otro tipo de productos, principalmente el gel de silicato de calcio y aluminio hidratado (C-A-S-H). Otro hecho destacado es que a medida que aumenta la ratio Si/Al coexisten los geles C-A-S-H y N-A-S-H, así como la presencia de un nuevo gel (N,C)-A-S-H, y que las ratios de uno u otro tienen tendencias diferentes a medida que aumenta la cantidad de cenizas añadidas. Así, los resultados obtenidos muestran que los geles N-A-S-H tienen diferentes relaciones Si/Na, aumentando esta relación a medida que se incorporan cantidades crecientes de cenizas de biomasa (OPBA). En los geles C-A-S-H, se observa una tendencia inversa, se produce una disminución en la relación Si/Ca a medida que se agregan cantidades crecientes de cenizas, debido a la gran cantidad de calcio que poseen las cenizas (ver Tabla 13).

La aparición del gel (N,C)-A-S-H es posterior a la de N-A-S-H porque los iones de calcio, junto con los de aluminio, difunden a través de la matriz formada. Por tanto, una pequeña cantidad de iones de calcio presentes puede interactuar con el gel N-A-S-H para formar el gel (N,C)-A-S-H. La aparición de estos dos geles es indicativa de la formación del geopolímero (García-Lodeiro, et al., 2011).

Estos productos, en general, tienen un efecto positivo sobre la resistencia mecánica del material (Bernal, et al., 2011), (Kamhangrittirong, et al., 2013).



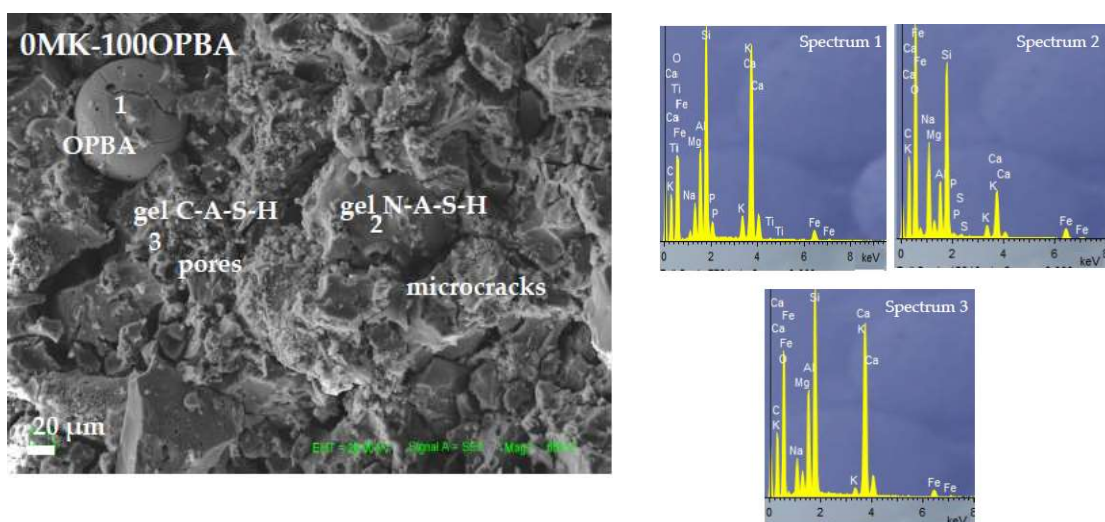


Figura 69. Micrografías y análisis EDS de los geopolímeros 100MK-0OPBA, 50MK-50OPBA y 0MK-100OPBA tras 28 días de curado.

Además de lo anteriormente expuesto, la observación microestructural de los geopolímeros arroja otra conclusión importante, y es que a medida que mayor cantidad de cenizas son incorporadas a los geopolímeros, se observa que hay presencia de partículas sin reaccionar de OPBA y que están incrustadas en el gel formado. Debido a esto, hecho que es corroborado mediante el análisis del grado de reacción según se puede apreciar en la Tabla 13, lo que hace que se forme menor cantidad de gel, el material sea menos denso, aparezcan más huecos y fisuras, y por tanto presente peores prestaciones mecánicas como se verá a más adelante.

Tabla 13. Composición química de la ceniza de fondo de biomasa y del metacaolín.

Muestra	Si	Al	Na	Ca	Ratio Si/Al	Ratio Si/Na	Ratio Si/Ca
100MK-0OPBA Gel NASH	27,92	15,40	8,08	0	1,81	3,46	-
50MK-50OPBA Gel NASH	23,63	12,45	12,50	4,56	1,90	1,89	5,18
50MK-50OPBA Gel CASH	17,77	7,86	4,25	23,70	2,26	4,18	0,75
0MK-100OPBA Gel NASH	25,40	12,55	12,70	2,40	2,03	2,0	10,60
0MK-100OPBA Gel CASH	16,38	6,14	2,80	25,25	2,66	5,84	0,64

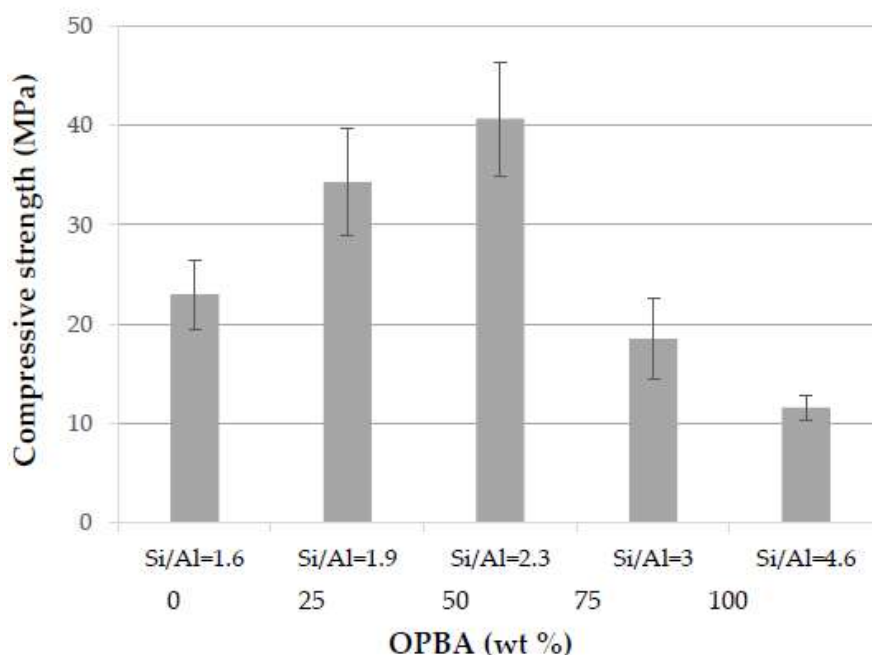


Figura 70. Evolución de la resistencia a compresión de las diferentes series de geopolímeros después de 28 días de curado.

La resistencia a la compresión de los geopolímeros se muestra en la Figura 70. La resistencia a la compresión de los geopolímeros de control 100MK-0OPBA, con una relación molar Si/Al de 1,6, es 23 MPa. La incorporación de hasta un 50% en peso de residuos de OPBA produjo un aumento de la resistencia a la compresión, obteniendo un valor máximo de 40,1 MPa para los geopolímeros 50MK-50OPBA (Si/Al = 2,3).

La incorporación de residuos OPBA, que contiene calcio, da como resultado la formación del gel C-A-S-H geopolimérico, además del gel N-A-S-H, como lo indican las micrografías SEM y el análisis EDS, aumentando la resistencia a la compresión de los geopolímeros. Por lo tanto, el aumento de la resistencia mecánica en geopolímeros que contienen hasta un 50 % en peso de cenizas se puede atribuir a la coexistencia del gel N-A-S-H obtenido después de la activación de MK, junto con geles de (C,N)-A-S-H formados después de la activación de desechos de OPBA (Yip et al., 2003) (Palomo et al., 2007).

La adición de 75% en peso y 100% en peso de biomasa de cenizas de fondo, geopolímeros 25MK-75OPBA y 0MK-100OPBA, con una relación molar Si/Al de 3.0 y 4.6, respectivamente, a pesar de presentar una estructura más compacta, con mayor densidad aparente y menor porosidad, debido a la mayor cantidad de calcio procedente de las cenizas, presentan menores valores de resistencia a la compresión, 18,5 y 11,6 MPa respectivamente. Este hecho, como ya ha sido apuntado anteriormente en el

estudio microestructural, donde se ha observado que la aparición de grietas en estas piezas es más probable y las consecuencias que ello conlleva en las propiedades mecánicas

Los resultados obtenidos en este trabajo revelan el potencial uso de OPBA con alto contenido de calcio (19,7% en peso) como precursor en la fabricación de materiales geopoliméricos a base de metacaolín. Se obtuvo la activación alcalina de precursores con relaciones molares Si/Al y Na/Si entre rangos 1,63–4,63 y 0,42–0,52, respectivamente. Las cenizas OPBA, empleadas como materia prima, permitieron la obtención de materiales con características cementantes que pueden adquirir una resistencia máxima a la compresión de hasta ~40 MPa con 28 días de curado (geopolímeros 50MK-50OPBA). Estos nuevos materiales de construcción se pueden utilizar como sustitutos de materiales cuyo costo ambiental es mucho mayor, como el cemento Portland.

7.2. Materiales cerámicos.

Comenzaremos con los correspondientes a los resultados obtenidos para los geopolímeros o materiales activados alcalinamente.

7.2.1. Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ materials valuing biomass ash from olive pomace.

Los materiales cerámicos constituyen la segunda parte de la tesis, en la que los residuos industriales y agroindustriales fueron empleados para la obtención de materiales cerámicos destinados a construcción. Como materias primas fueron usadas arcillas de las canteras de Bailén (Jaén) y cenizas volantes procedentes de la calcinación de biomasa del olivar de la planta de La Loma, localizada en Villanueva del Arzobispo (Jaén). En este estudio se estudiaron la modificación de las propiedades que ejerce la sustitución de las arcillas por parte de las cenizas de biomasa para la obtención de materiales de construcción.

En la Tabla 14 aparece la composición química de las materias primas empleadas donde la arcilla, que es una mezcla de tres tipos de arcillas (40% negra, 30% roja, y 30% amarilla) de las canteras de Bailén (Jaén), tiene una composición típica predominando los minerales de sílice y alúmina, pero donde también hay una gran

presencia de carbonatos. Por otro lado, las cenizas volantes tienen una alta concentración de agentes fluxantes como el óxido de potasio.

Se estudiaron las características tecnológicas de los materiales fabricados con estas materias primas, así las cenizas de biomasa fueron añadidas a la mezcla de arcillas en proporciones en peso incrementos del 5% desde 0% (que se trata de la muestra de referencia de arcilla pura) hasta llegar a un máximo del 25%.

La resistencia a compresión es el parámetro tecnológico más importante y decisivo de un material cerámico dedicado a soportar carga, como pueden ser los ladrillos cerámicos. En la Figura 71 se muestran los resultados del ensayo de resistencia a compresión de los materiales compuestos diseñados junto con los datos obtenidos para el ensayo de absorción de agua.

Tabla 14. Composición química de la ceniza de fondo de biomasa y de la arcilla.

Contenido en óxidos (%)	Cenizas volantes de biomasa (FBA)	Arcilla
SiO₂	11,70	54,40
Al₂O₃	2,51	12,36
Fe₂O₃	1,26	4,58
CaO	10,20	8,76
MgO	3,03	2,46
MnO	-	0,03
Na₂O	-	-
K₂O	42,66	3,37
TiO₂	0,11	0,60
P₂O₅	2,97	0,11
SO₃	3,60	0,68
ZnO	-	0,03
SrO₂	0,04	0,03
ZrO₂	-	0,03
Cl	2,26	-
LOI	18,54	12,51
Total	99,00	99,95

Tanto la resistencia a compresión como la absorción de agua tienen tendencias paralelas a medida que se añaden porcentajes crecientes de ceniza de biomasa, lo que indica la fuerte influencia que ejerce la porosidad en las propiedades mecánicas de estos materiales. El mayor valor de resistencia mecánica es ofrecido por la serie que contiene

un 10% en peso de cenizas (50,1 MPa), pero a partir de ahí los valores empiezan a descender de modo progresivo.

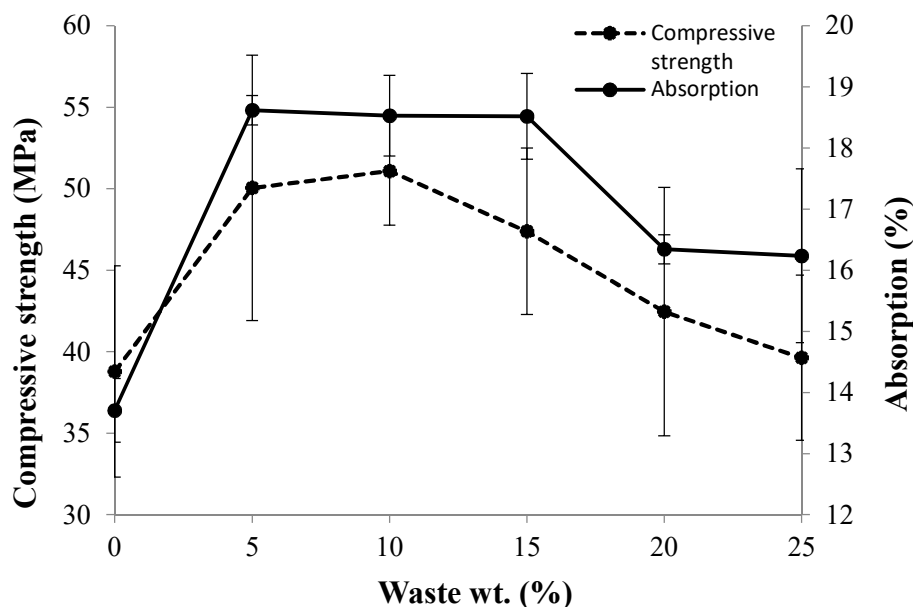


Figura 71. Resistencia a compresión de los materiales cerámicos composites comparados con la absorción de agua, en función del porcentaje de ceniza de biomasa añadida.

Además de la resistencia a compresión, hay una serie de ensayos tecnológicos realizados sobre los materiales muy importantes y que están resumidos en la Tabla 15. En ella los resultados más relevantes a destacar es que la arcilla cuando es calcinada se contrae (-2,24 %) pero al añadir cenizas de biomasa no sólo no se produce contracción, sino que se produce una expansión progresiva. Este hecho, unido al a la pérdida de masa por sinterización, que aumenta también con el aumento de ceniza añadida, provoca que las piezas cerámicas sufran una ligera disminución de la densidad. Esta bajada de la densidad, junto con el aumento de los valores de absorción y succión es la causa de la disminución de la resistencia a compresión. La absorción y succión de agua en las piezas cerámicas está relacionado con la porosidad generada por la adición de cenizas de biomasa.

Tabla 15. Propiedades tecnológicas de los materiales cerámicos compósitos.

Muestra	Ceniza volantes biomasa (%)	Densidad aparente (kg/cm ³)	Contracción lineal (%)	Pérdida por ignición (%)	Succión de agua (Kg/m ² ·min)
0CVLL	0	2,53 ± 0,07	-2,24 ± 0,65	12,89 ± 0,05	2,18 ± 0,22
5CVLL	5	1,71 ± 0,01	0,50 ± 0,15	14,01 ± 0,23	2,87 ± 0,10
10CVLL	10	1,71 ± 0,02	0,72 ± 0,17	15,77 ± 0,06	2,71 ± 0,12
15CVLL	15	1,68 ± 0,68	1,01 ± 0,51	17,93 ± 0,51	2,87 ± 0,18
20CVLL	20	1,70 ± 0,02	1,02 ± 0,09	21,20 ± 0,09	2,40 ± 0,12
25CVLL	25	1,64 ± 0,04	0,94 ± 0,1	21,99 ± 0,40	2,29 ± 0,13

De acuerdo a los valores de resistencia a compresión observados, las piezas cerámicas fabricadas con un 25% de cenizas de biomasa, a pesar de poseer una gran porosidad, cumplen con la normativa vigente, la norma ASTM C62-10, la cual indica que las piezas cerámicas deben de proporcionar una resistencia mínima de 20 MPa para ladrillo cerámico. La incorporación de ceniza volantes de biomasa puede contribuir, por un lado, a proporcionar una solución económica y, por otro, contribuir a su sostenibilidad ambiental sin merma de calidad.

7.2.2. Manufacture of sustainable clay bricks using waste from secondary aluminum recycling as raw materials

El segundo manuscrito generado consiste en la valorización del residuo producido por la industria del reciclaje del aluminio (AFD), consistente en polvo de filtro de aluminio, compuesto principalmente por óxido de aluminio (60-70%), casi un 10% de calcio, un 15% de sodio y entre 5-10% de potasio. Este residuo ha sido empleado para fabricar materiales cerámicos con el objetivo de reducir el impacto ambiental que podrían generar al ser liberados al vertedero. Por tanto, se propuso la sustitución parcial de la mezcla de arcilla (40% negra, 30% negra y 30% amarilla) por diferentes adiciones de AFD en un rango comprendido entre 0% y 25% en peso.

En la Tabla 16 aparece la composición química obtenida por FRX para las materias primas: mezcla de arcillas y AFD. La mezcla de arcillas contiene la composición química propia de las arcillas, predominando los aluminosilicatos, mientras que en el caso de AFD aparece una considerable cantidad de aluminio (21,56%) y apreciables cantidades de óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos como Na₂O (21,69%) o K₂O (5,58%). La presencia de estos últimos, óxidos fundentes, puede provocar una disminución de la temperatura de sinterización de las piezas cerámicas, ahorrando energía en el proceso.

Tabla 16. Composición química del polvo de filtro de aluminio y la mezcla de arcilla.

Contenido en óxidos (%)	Cenizas volantes de biomasa (FBA)	Arcilla
SiO ₂	0,38	54,40
Al ₂ O ₃	21,56	12,36
Fe ₂ O ₃	0,64	4,58
CaO	1,31	8,76
MgO	2,37	2,46
MnO	0,05	0,03
Na ₂ O	21,69	-
K ₂ O	5,88	3,37
TiO ₂	0,37	0,60
P ₂ O ₅	0,03	0,11
SO ₃	-	0,68
ZnO	-	0,03
SrO ₂	-	0,03
ZrO ₂	-	0,03
Cl	24,42	-
LOI	21,82	12,51
Total	100,47	99,95

El patrón de difracción de las materias primas se encuentra en la Figura 72. En la Figura 66a se encuentra la composición mineralógica de la arcilla, principalmente formada por cuarzo y minerales arcillosos como silicatos como caolinita, montmorillonita de magnesio aluminio, illita de aluminio y potasio, albita, gehlenita, calcita o hematita proveniente de la arcilla roja.

El patrón de difracción del AFD (Figura 72b) presenta como fases cristalinas principales halita (NaCl), K_{3,2}Na_{0,8}Cl₄, óxido de aluminio (Al₂O₃), feldespatos (silicoaluminato de especies alcalinas y/o alcalinotérreas) (KAlSi₃O₈), aluminio y magnesio espinela (MgAl₂O₄), elpasolita (K₂NaAlF₆) y BaFe_{1,5}Al_{0,5}O₄.

Una vez caracterizadas las materias primas se realizaron una serie de ensayos tecnológicos para comprobar las características de los materiales obtenidos con dichas materias primas. En la Tabla 17 se encuentran los valores para los ensayos de contracción lineal, pérdida de masa por calcinación y la succión de agua.

Tabla 17. Propiedades tecnológicas de los materiales sinterizados.

Muestra	Contracción lineal (%)	Pérdida de masa por ignición (%)	Succión de agua (kg/m ² ·min)
100C	-2,878 ± 0,654	12,890 ± 0,049	2,127 ± 0,217
95C-5FDA	-3,092 ± 0,673	13,818 ± 0,548	2,437 ± 0,068
90C-10FDA	-2,720 ± 0,134	13,894 ± 0,326	2,592 ± 0,114
85C-15FDA	-2,800 ± 0,175	15,388 ± 1,098	2,623 ± 0,159
80C-20FDA	-2,827 ± 0,140	16,105 ± 0,985	2,782 ± 0,262
75C-25FDA	-1,379 ± 0,397	20,216 ± 0,918	2,876 ± 0,152

La contracción lineal (Tabla 18) indica el comportamiento de expansión/contracción durante el proceso de sinterización de las piezas cerámicas y esta depende de la cantidad de fase líquida generada durante el proceso de sinterización. La adición de AFD generó en las piezas cerámicas generó que las piezas cerámicas tuvieran una menor contracción, debido principalmente a la descomposición de los carbonatos y hematites. La adición de AFD también generó un aumento de la pérdida por ignición, debida principalmente a la eliminación de agua de los minerales de arcilla como consecuencia de las reacciones de deshidroxilación y la descomposición de los carbonatos presentes en la arcilla y otros compuestos inorgánicos presentes en AFD.

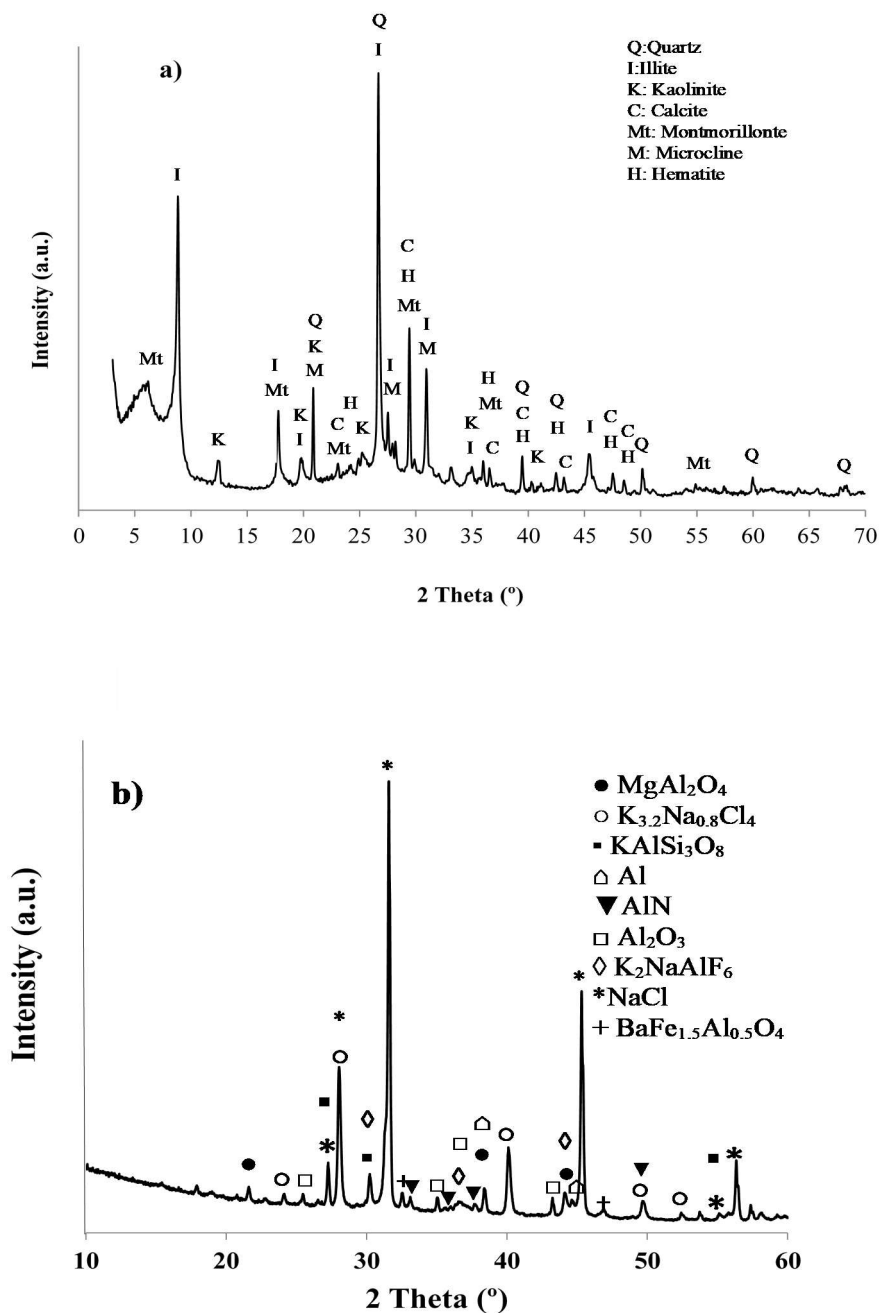


Figura 72. Patrones de difracción de las materias primas: a) mezcla de arcillas y, b) residuo AFD.

La adición de AFD sobre la mezcla de arcillas generó una disminución de la densidad de las piezas cerámicas, tal y como se puede apreciar en la Figura 73, hecho que es atribuible a la menor densidad relativa de AFD comparada con la arcilla, que hace que la mezcla, a medida que aumenta la cantidad de AFD, disminuya su densidad. Este descenso de la densidad tendrá, como se verá más adelante consecuencias en las prestaciones mecánicas de los materiales cerámicos.

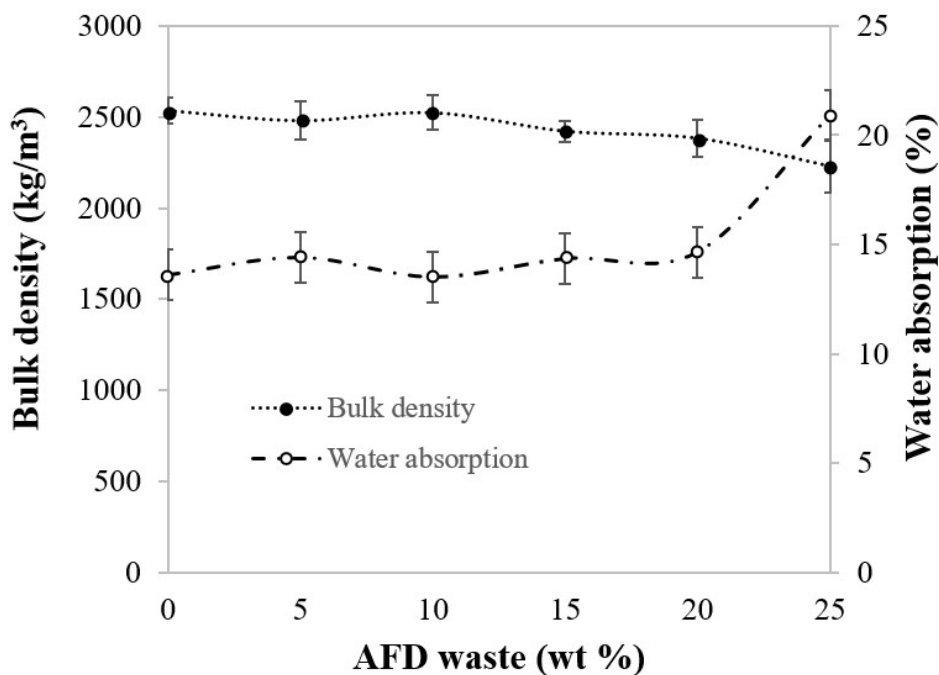


Figura 73. Evolución de la densidad y la absorción de agua de las diferentes series de materiales cerámicos obtenidos.

En la misma Figura 73 aparecen comparados con los valores de densidad, la tendencia que sigue la absorción de agua de las piezas. La absorción de agua es un fenómeno que se produce por capilaridad y que afecta de modo importante a la calidad de los materiales cerámicos y compromete seriamente, si los valores son elevados, la durabilidad de los mismos. Los materiales cerámicos a los que se añadió AFD vieron incrementados sus valores de absorción de agua, debido a que AFD produjo un aumento de la porosidad superficial interconectada, debido al aumento de la porosidad, causada por la descomposición de los carbonatos presentes en AFD al aumentar la temperatura durante la sinterización. Este aumento de la porosidad fue estudiado en detalle mediante adsorción-desorción de N_2 , tal y como se puede apreciar en la Tabla 18. Cabe señalar que la adición de residuo de AFD produjo un ligero aumento de la superficie BET, de $1,41 \text{ m}^2/\text{g}$ para los ladrillos de control a $2,19 \text{ m}^2/\text{g}$ para el 75C-25AFD, lo que indica un mayor número de poros en el cuerpo de arcilla con la incorporación del residuo. El área de microporos también aumentó con la incorporación del residuo AFD.

Tabla 18. Área superficial BET, área de microporo, volumen acumulativo de poros BJH y diámetro de poro promedio BJH para las diferentes series de materiales cerámicos.

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	t-Plot área de microporo (entre 1,7 y 300 nm) (cm ³ /g)	Volumen acumulativo de poros BJH (entre 1,7 y 300 nm) (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio BJH (nm)
100C	1,4134	0,1302	0,008012	24,6500
95C-5FDA	1,5759	0,2408	0,007365	21,8648
90C-10FDA	1,7654	0,2002	0,008023	19,0877
85C-15FDA	1,8653	0,1975	0,006574	14,6692
80C-20FDA	1,8797	0,2799	0,007348	17,5119
75C-25FDA	2,1905	0,2249	0,008291	15,6814

La microestructura de los ladrillos cocidos fue estudiada por SEM acoplado a análisis químico por EDS (Figura 74). Se observa que tanto los ladrillos de control, de arcilla pura (100C) como los ladrillos que contienen el residuo AFD tienen una estructura porosa. La adición de diferentes cantidades de AFD no modificó la composición de los ladrillos como lo indica el análisis EDS con regiones ricas en aluminosilicatos; sin embargo, modificó la cantidad y el tamaño de los poros. La incorporación de residuos produjo un aumento en el número de poros, disminuyendo el tamaño de los poros en mayor medida al aumentar las cantidades de residuos. De acuerdo con los datos de absorción de agua y superficie específica y tamaño de poro, la adición de residuos AFD, debido a su composición, produjo tanto un efecto de fundente como un efecto de formación de poros. Durante el proceso de cocción, el efecto de fusión del residuo produciría una fase líquida durante el proceso de cocción, que podría cerrar los poros internos y reducir el número y tamaño de los poros, lo que produciría una ligera densificación del ladrillo. Por el contrario, el efecto formador de poros del residuo AFD generaría porosidad en el cuerpo de la arcilla, produciendo un aumento de porosidad mientras que la densidad aparente disminuye.

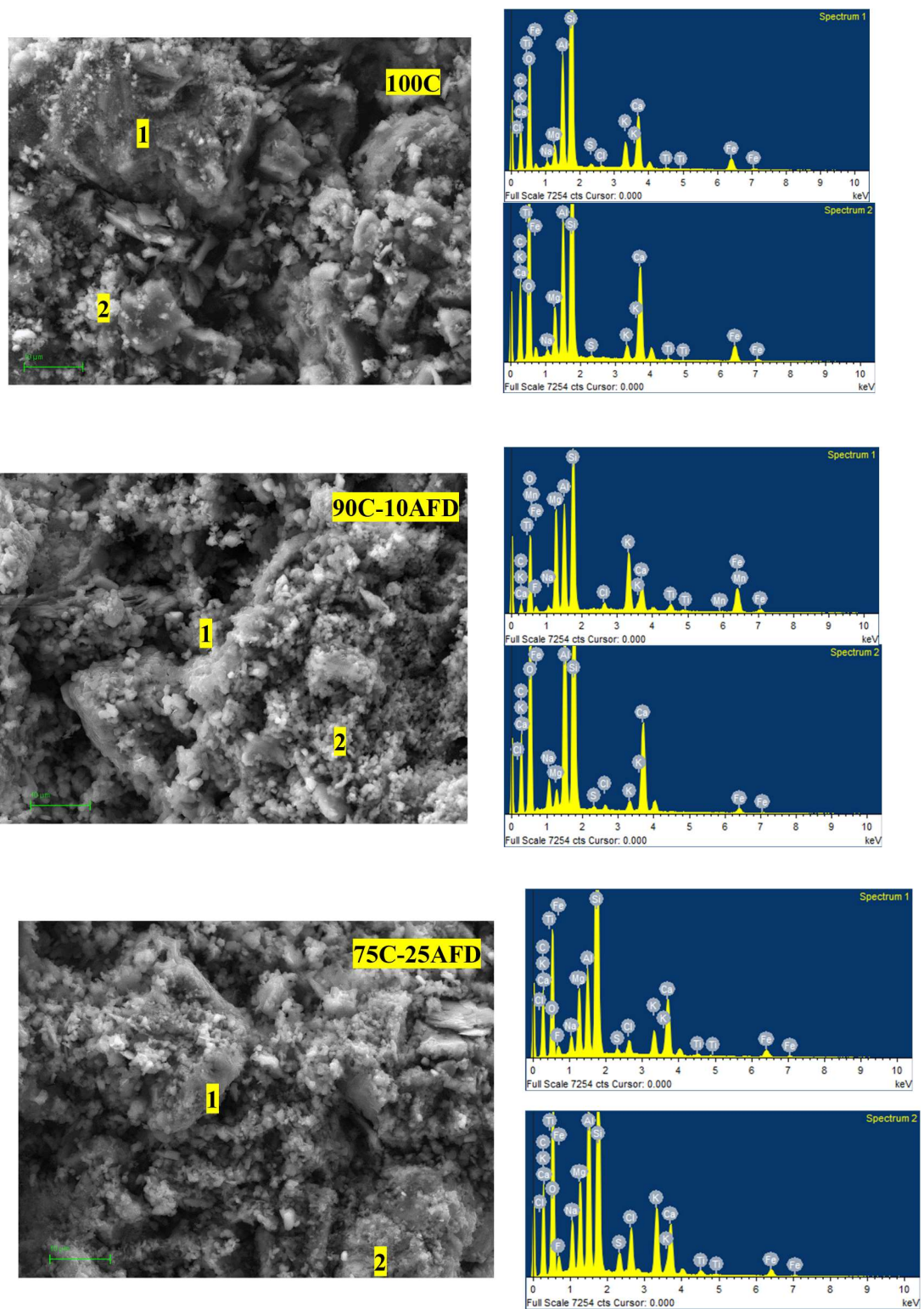


Figura 74. Micrografías SEM y microanálisis EDS en diferentes puntos de las muestras 100C, 90C-10AFD y 75C-25AFD.

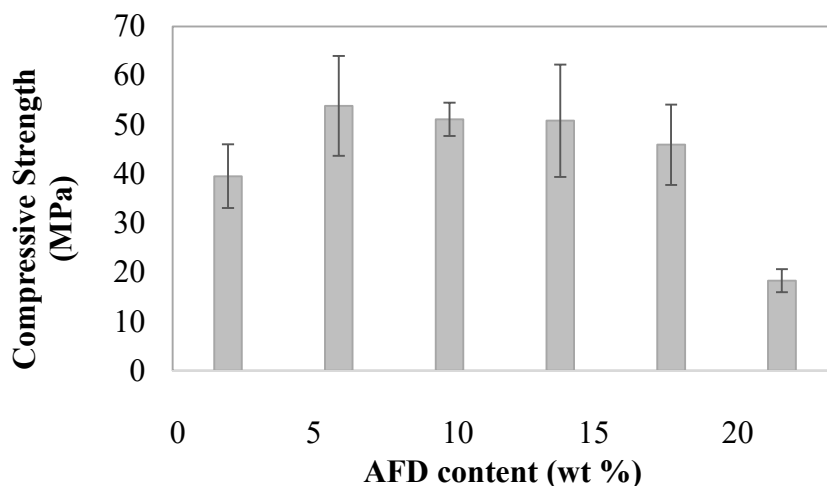


Figura 75. Resistencia a compresión de las piezas cerámicas en función del contenido en AFD.

La resistencia a la compresión de los materiales cerámicos es la propiedad de ingeniería más crítica para los materiales de construcción. La resistencia a la compresión de las muestras sinterizadas se muestra en la Figura 75. Los valores de resistencia a la compresión del ladrillo de control fueron 39,6 MPa. La adición de hasta un 20% en peso en los residuos resultó en valores de resistencia a la compresión más altos que los del ladrillo de control, obteniendo valores similares de esta propiedad con la incorporación de hasta un 15% en peso de residuos AFD (53-51 MPa). La incorporación del 25% en peso de residuos produjo ladrillos con una pronunciada disminución de la resistencia a la compresión de hasta 18 MPa. La resistencia a la compresión depende de la porosidad (número, tipo y tamaño de los poros) en el cuerpo de los ladrillos. Como se puede deducir de los datos de absorción de agua, la porosidad abierta de los ladrillos que contienen hasta un 20% en peso de desechos es similar a la de los ladrillos de control, con una proporción ligeramente mayor de poros más pequeños y una estructura ligeramente más compacta. Esta distribución de porosidad mejoró la resistencia a la compresión de los ladrillos. Sin embargo, la adición de un 25% en peso de residuo produjo una mayor porosidad abierta y un mayor número de poros más pequeños que pueden actuar como concentradores de tensión, dando como resultado una menor resistencia a la compresión. Sin embargo, los valores de resistencia a la compresión fueron siempre superiores al valor mínimo de 10 MPa requerido para RL-88.

Los aspectos medioambientales son muy relevantes en trabajos donde se incorpora, como es el caso presente, residuos industriales para fabricación de materiales de construcción que van a estar expuestos a las condiciones ambientales. Para conocer

cómo se comportan estos materiales en cuanto a la lixiviación de metales, se les realizó un ensayo de lixiviación TCLP, cuyos resultados se encuentran en la Tabla 19.

En general, la concentración de metales pesados aumentó levemente con la incorporación de los residuos. La adición de hasta un 25% en peso de AFD produjo un aumento de 0,3 ppb a 24,7 ppb de Cu y de 0,3 a 1,3 de Zn. Sin embargo, estos valores son mucho más bajos que los establecidos por los límites de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), 5000 ppb para Cu y 300 ppb para Zn (Tabla 20). Los datos de las pruebas de lixiviación por el método TCLP indican que los metales pesados se han inmovilizado eficazmente durante el proceso de sinterización.

Tabla 19. Resultados del test de lixiviación (en ppb) TCLP de las muestras sinterizadas con diferentes porcentajes de AFD. Última columna, concentraciones máximas reguladas por la Environmental Protection Agency (USEPA).

Elemento (ppb)	100C	95C-5AFD	90C-10AFD	85C-15AFD	80C-20AFD	75C-25AFD	TCLP límites (USEPA) (ppb)
V	0,990	3,062	1,146	1,194	1,870	0,829	N/A
Cr	0,021	0,251	0,371	0,188	0,393	0,493	5000
Co	0,714	0,242	0,153	0,673	0,469	0,030	N/A
Ni	0,151	0,463	0,110	0,128	0,083	0,047	250
Cu	0,310	2,338	9,291	12,210	14,185	24,698	5000
Zn	0,321	1,088	0,724	0,783	0,304	1,323	300
As	0,024	0,042	0,004	0,007	0,017	0,003	5000
Cd	0,026	0,016	0,155	0,177	0,247	0,351	1000
Ba	0,295	0,489	0,498	0,562	0,565	0,591	100
Hg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	200
Pb	0,000	0,020	0,076	0,000	0,000	0,013	5000

Capítulo 8. Conclusiones y futuras investigaciones

8. Conclusiones

8.1. Inorganic Polymers synthesized using biomass ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system.

Por los resultados obtenidos a través de XRD, ATR-FTIR y SEM/EDS, donde se observa que tiene lugar reacciones de geopolimerización, se ha comprobado que la utilización de las cenizas volantes de biomasa procedente del olivar y del pino junto con las cenizas de la industria del aluminio como materia prima son viables para sustituir al metacaolín en los procesos de generación de geopolímeros.

8.2. Biomass fly ash and aluminium industry slags-based geopolymers

Igualmente, a través del espectro FTIR y de los difractogramas XRD se observa que el uso de cascarilla de arroz y lodo rojo como sustitutos del metacaolín produce la formación de geopolímeros con una estructura amorfa homogénea. Confirmando que los metales pesados presentes en el lodo rojo son inmovilizados tal y como indican los resultados de lixiviación.

Las formulaciones de geopolímeros alternativos fueron sintetizadas por activación alcalina de mezclas de metacaolín, ceniza de cáscara de arroz y barro rojo. Los geopolímeros confirman la inmovilización de la mayoría de los metales pesados presentes en el lodo rojo como se indica lixiviación de TCLP

Los geopolímeros donde un 50% de metacaolín es sustituido por cenizas de cascarilla de arroz y lodo rojo en porcentajes de 25% cada uno, presentan una resistencia a la compresión logarítmica, obteniendo su mayor resultado en la curación de 60 días.

8.3. Effect of olive-pine bottom ash on properties of geopolymers based on metakaolin

El alto contenido en calcio (19,7% en peso) de las cenizas de fondo procedentes de la quema de restos de olivar y pino han revelado que son grandes precursores del proceso de geopolimerización. Sobre todo, en las relaciones molares Si /Al y Na/Si.

La estructura obtenida es más compacta, con la formación de otros productos cementosos. Lo que contribuye a un mayor rendimiento mecánico en la incorporación de hasta un 50% de cenizas de fondo en sustitución del metacaolín. No ocurriendo esto en las incorporaciones de mayores cantidades (75-100% en peso), debido a la formación de menor cantidad de gel geopolimérico, y a la mayor cantidad de cenizas que quedan sin reaccionar.

Sin embargo, todos los geopolímeros sintetizados tienen valores bajos de conductividad térmica, entre 0,22 y 0,31 W/mK.

8.4. Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ materials valuing biomass ash from olive pomace.

La incorporación de cenizas volantes procedentes del orujo en la fabricación de ladrillos cerámicos han dado como resultado piezas cerámicas con una mayor porosidad, con la consiguiente disminución de las resistencias a compresión. No obstante, en valores dentro de la normativa vigente siendo aptos para materiales de construcción.

8.5. Manufacture of sustainable clay bricks using waste from secondary aluminum recycling as raw materials

El polvo de filtro procedente de la industria del aluminio presenta una composición rica en aluminio, fundentes y compuestos gaseosos lo que provoca la aparición de un mayor número de poros de pequeño tamaño.

Se obtienen valores similares al ladrillo estándar en valores de densidad aparente y de absorción de agua, con incluso mayores valores de resistencia a la compresión.

Sin embargo, a partir de incorporaciones de un 25% en peso de polvo de filtro de la industria del aluminio, los valores de densidad aparente y resistencia a la compresión disminuyen obteniéndose valores más altos de absorción de agua provocado por la mayor formación de poros.

Y con los datos de la prueba de lixiviación concluimos que se logra una efectiva inmovilización de metales pesados para todos los ladrillos estudiados.

8.6. Conclusiones generales.

El empleo de diferentes residuos y subproductos industriales para el diseño de materiales activados alcalinamente o geopolímeros, así como de materiales cerámicos ha quedado demostrado en esta tesis doctoral y permite establecer las siguientes conclusiones generales:

1. Se han identificado diferentes residuos y/o subproductos industriales procedentes de diversas industrias y de otros procesos agroindustriales que poseen las características adecuadas para ser empleados como materias primas en la formulación de materiales cerámicos y materiales activados alcalinamente o geopolímeros.
2. Que la formulación de estos materiales con estas nuevas materias primas puede constituir una alternativa a la llamada Economía Circular, poniendo en valor residuos, que, por otro lado, podrían terminar en vertedero, ayudando a disminuir la excesiva dependencia de estas industrias de la extracción extensiva de materias primas.
3. Los metales pesados que poseen algunos de estos residuos y/o subproductos industriales quedan inertizados en la matriz cerámica, inmovilizados, evitando la lixiviación al medio de los mismos. De acuerdo con las concentraciones encontradas en los lixiviados, teniendo en cuenta los límites de toxicidad encontrados en el Test TCLP de la US-EPA, estas se encuentran por debajo de los límites establecidos para ser considerados como residuos peligrosos. Esta misma afirmación puede ser realizada para los geopolímeros formulados con hasta un 35% en peso de lodo rojo.
4. Que los materiales geopoliméricos poseen unos más que aceptables valores de resistencias mecánicas comparadas con los materiales que sirven de referencia que no se han formulado con residuos, incluso con adiciones que alcanzan un 50% en peso. En cuanto a los materiales cerámicos se obtiene los mejores valores de resistencia mecánicas para rangos comprendidos entre un 5-15 % en peso de residuos.

8.7. Futuras investigaciones.

El trabajo desarrollado en la presente investigación ha resuelto favorablemente diversas cuestiones sobre el potencial uso de diferentes residuos y subproductos industriales como materias primas en la obtención de materiales activados alcalinamente o geopolímeros, contribuyendo a la Economía Circular y ofreciendo una alternativa a la fabricación de los aglomerantes clásicos como el cemento Portland. Partiendo de las conclusiones obtenidas en la presente Tesis Doctoral, se establecen las siguientes futuras investigaciones:

1. Búsqueda y análisis de nuevas industrias generadoras de residuos y subproductos industriales o agroindustriales que puedan ser usadas como materias primas y precursores en la obtención de geopolímeros, así como en la obtención de materiales cerámicos.
2. Estudio de nuevas relaciones sólido/líquido (S/L), de relaciones molares Si/Al, Si/Na y Al/Na y de las condiciones de curado en las que la temperatura sea la menor posible, de modo que mejoren las características de los geopolímeros que han sido obtenidos hasta ahora.
3. Estudio de la reología de las pastas cerámicas y geopoliméricas.
4. Desarrollo de nuevos métodos de fabricación a mayor escala de geopolímeros como puede ser el moldeo por extrusión, la impresión 3D o manufactura aditiva.
5. Obtención de materiales cerámicos en grandes formatos como extrusión.
6. Puesta a punto de impresión 3D aplicada a los materiales cerámicos obtenidos.
7. Realización de pruebas de durabilidad frente a ataque de ácidos, bases o ambientes salinos a largo plazo de modo que pueda evaluarse su comportamiento mecánico frente a ambientes agresivos específicos.
8. Estudio de la evolución de la huella de carbono y de las emisiones medioambientales generadas durante el proceso de fabricación de los geopolímeros.
9. Aplicación de las herramientas informáticas del Análisis de Ciclo de Vida (ACV) a los materiales cerámicos y geopoliméricos obtenidos.
10. Ampliación de los estudios de evaluación ambiental de los materiales cerámicos y geopoliméricos obtenidos.

11. Extensión de los estudios de elucidación de estructuras geopoliméricas mediante la aplicación de nuevas técnicas aplicadas a estos materiales como la ^{29}Si -RMN y ^{27}Al -RMN, así como la Espectroscopía Raman.
12. Estudio cuantitativo de las fases mineralógicas cristalinas y amorfas de los materiales cerámicos mediante metodología Rietveld.

Capítulo 9. Bibliografía

9. Bibliografía

Andalusian Energy Agency (AEA) [Agencia Andaluza de la Energía], La biomasa en Andalucía. Consejería de Empleo, Empresa y Comercio. Junta de Andalucía, 2015

Acero, L. Savaget, P. Plural understandings of sociotechnical progress within the OECD. In: 12th Globelics International Conference, 19e31 October 2014 (Addis Ababa, Ethiopia).

Aeslina, AK. Abbas, M. Felicity, R. John, B. Density, strength, thermal conductivity and leachate characteristics of lightweight fired clay bricks incorporating cigarette butts. *Int. J. Civ. Environ. Eng.* 2 (2010) 179–184.

Ahmari, S. Zhang, L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. *Constr. Build. Mater.* 29 (2012) 323–331.

Albella, J.M. Cintas, A.M. Miranda, T. Serratos, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

Alonso, S., Palomo A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *Cem Concrete Res.* 31 (2001) 25–30.

Andersen, M.S. An introductory note on the environmental economics of the circular economy. *Sustain. Sci.* 2 (2007) 133-140.

Badanoiu, Al. Al-Saadi, T.H.A. Voicu, G. Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud. *Int. J. Miner. Process.* 135 (2015)1–10.

Ballesteros Perdices, M. Ferrando Vitales, F. García Gómez-Tejedor, G. González García-Conde, A. Guerra Plasencia, I. Heras Celemín, M. Lavandeira Adán, J. López Martínez, C. Montes Ponce de león, M. Willart Torres, A. Zarza Moya, E. Fuentes de energía para el futuro. Secretaría General Técnica. Centro de Publicaciones. Ministerio de Educación, Política Social y Deporte, 2008.

Barbosa, V.F.F. MacKenzie, K.J.D. Thaumaturgo, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000)309317.

Barret, E.P. Joyner, L.S. Halenda, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.

Bernal, S.A. Rodríguez, E.D. Mejía de Gutiérrez, R. Provis, J.L. Delvasto, S. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions base don chemically modified silica fume and rice husk ash. *Waste Biomass Valori.* 3 (2011) 99-108

Bilgin, N. Yeprem, H.A. Arslan, S. Bilgin, A. Günay, E. Marsoglu, M. Use of waste marble powder in brick industry. *Constr. Build. Mater.* 29 (2012) 449–57.

Bocken, N.M.P. de Pauw, I. Bakker, C. van der Grinten, B. Product design and business model strategies for a circular economy. *J. Ind. Prod. Eng.* 33 (2016) 308-320.

Bristow, C.M. A review of the evidence for the origin of the kaolin deposits in S.W. England. *Proc. 8th Int. Kolin Symposium and meeting on Alunite*, Madrid-Rome, September 7-16, 1977.

Bristow, C.M. A classification for sedimentary kaolinitic formations of economic importance. *Acta Mineralogica-Petrographica*, XXIV/1980, Supplementum *Proc. 10th Kaolin Symposium*, Budapest, 1979.

Brundtland, G.H. Our common future: report of the world commission on environment and development. *Med. Confl. Surviv.* 4 (1), 300, 1987.

Bui, D.D. Rice Husk Ash as a mineral admixture for high performance concrete. Ph.D. thesis. The Netherlands: Delft University of Technology, 2001.

Calle, M.S., *Energía de la Biomasa. Energías renovables*, <http://waste.ideal.es/biomasa.htm> (2010).

Carrasco-Hurtado, B. Corpas-Iglesias, F.A. Cruz-Pérez, N. Terrados-Cepeda, J.Pérez-Villarejo, L. Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with thermal insulating properties. *Constr. Build. Mater.* 52 (2014) 155–165.

Cengeloglu, Y. Kir, E., Ersoez, M. Recovery and concentration of Al(III): Fe(III), Ti (IV), and Na(I) from red mud, *J. Colloid Interface Sci.* 244 (2001) 342–346.

Cengeloglu, Y. Kir, E. Ersoz, M. Buyukerkek, T. Gezgin, S. Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis. *Coll. Surf. A* 223 1–3 (2003) 95–101.

Cheng, T.W. Chiu, J.P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Miner. Eng.* 16 (2003) 205–210.

Chen, X. Lu, A. Qu, G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent. *Ceram. Int.* 39 (2013) 1923–1929.

Chen, Y. Zhang, Y. Chen, T. Zhao, Y. Bao, S. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings. *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 2107–2111.

Chindaprasirt, P. Jaturapitakkul, C. Chalee, W. Ubolluk Rattanasak, U. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Manage.* 29 (2009) 539–43.

Cioffi, R. Maffucci, L. Santoro, L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resour. Conserv. Recycl.* 40 (2003) 27–38.

Clark, W. Crutzen, P. Science for global sustainability: toward a new paradigm. KSG Work. 2005.

Cuenca, J. Rodríguez, J. Martín-Morales, M. Sánchez-Roldán, Z. Zamorano, M.. Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self-compacting concrete. Constr. Build. Mater. 40 (2013) 702–709.

Cyr, M. Pouhet, R. Carbonation in the pore solution of metakaolin based geopolymer. Cem. Concr. Res. 88 (2016) 227-235.

Cullity, B.D. Stock, S.R. Elements of X-Ray Diffraction, Prentice Hall, (2001).

Davidovits, J. Mineral polymers and methods of making them. United States; 1982.

Davidovits, J. Sawyer, J.L. Early high-strength mineral polymer. Houston, TX, United States: Pyrament Inc.; 1984.

Davidovits, J. Geopolymers and geopolymeric new materials. J. Therm. Anal. 35 (1989) 429–441.

Davidovits, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. J. Therm. Anal. 37 (1991) 1633–1656.

Davidovits, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. J. Mater. Educ. 16 (1994a) 91–139.

Davidovits, J. Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. J. Mater. Educ. 16 (1994b) 91–139.

Davidovits, J. Chemistry of geopolymeric systems. Terminology. In: Second international conference geopolymere '99. Saint-Quentin.

Davidovits, J. 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. In: Geopolymer 2002 conference. Saint-Quentin, France: Melbourne, Australia: Geopolymer Institute; 2002.

De la Casa, J.A. Lorite, M. Jimenez, J. Castro-Galiano, E.. Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production. Journal of Hazardous Materials. 169 (2009) 271-278.

De la Casa, J.A. Castro-Galiano, E. Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. Constr. Build. Mater. 61 (2014) 320-326.

Deloitte. Informe sectorial de la industria cerámica. 2019. <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/es/Documents/manufacturing/Deloitte-ES-Manufacturing-Informe-Sector-Ceramica.pdf>

Demir I. An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. Build. Environ. 41 (2006) 1274–1278.

Dimas, D. Giannopoulou, L. Panias, D. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3719–3730.

Dondi, M. Guarini, G. Raimondo, M. Zanelli, C. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Manage.* 29 (2009) 1945–1951.

Duxson, P. Fernández-Jiménez, A. Provis, J.L. Lukey, G.C. Palomo, A. van Deventer, J.S.J. Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.* 424 (2007) 2917–2933.

Duxson, P. Provis, J.L. Lukey, G.C. Van Deventer, J.S.J. The role of inorganic polymer technology in the development of “Green concrete”. *Cement Concrete Res.* 37 (2007b) 1590-1597.

Elia, V. Gnani, M.G. Tornese, F. Measuring circular economy strategies through index methods: a critical analysis. *J. Clean. Prod.* 142 (2017) 2741-2751.

Elías, X. Reciclaje de Residuos Industriales: aplicación a la fabricación de materiales para la construcción. Ed. Díaz de Santos, 2ª Edición, 2000.

Eliche-Quesada, D. Martínez-García, C. Martínez-Cartas, M.L. Cotes-Palomino, M.T. Pérez-Villarejo, L. Cruz-Pérez, N. Corpas-Iglesias, F.A. The use of different forms of waste in the manufacture of bricks. *App. Clay Sci.* 52 (2011) 270-276.

Eliche-Quesada, D. Corpas-Iglesias, F.A. Pérez-Villarejo, L. Iglesias-Godino, F.J. Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. *Constr. Build. Mater.* 34 (2012) 275-284.

Eliche-Quesada, D. Corpas-Iglesias, F.A. Pérez-Villarejo, L. Iglesias-Godino, F.J. Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. *Constr. Build. Mater.* 34 (2012b) 275–284.

Ellen MacArthur Foundation (EMF), 2013a. Towards the Circular Economy, vol. 2 (Isle of Wight).

Ellen MacArthur Foundation (EMF), 2013b. Towards the Circular Economy, vol. 1 (Isle of Wight).

El-Mahllawy M.S. Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag. *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1887–1896.

Enriquez Berciano, J.L. Tremps Guerra, E. de Elío de Bengy, S. Fernández Segovia, D. Monografías sobre Tecnología del Acero. Parte I. Acería Eléctrica. Universidad Politécnica de Madrid. 2009.

European Commission, 2015. Closing the Loop - an EU Action Plan for the Circular Economy, COM/2015/0614 Communication from the Commission to the European

Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. European Commission, Brussels.

FAO Rice Market Monitor (RMM), 18 (1), April 2015, pp.1–14. <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>.

Faria, K.C.P. Gurgel, R.F. Holanda, J.N.F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *J. Environ. Manage.* 101 (2012) 7–12.

Felipe-Sesé, M. Eliche-Quesada, D. Corpas-Iglesias, F.A. The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials. *Ceram. Int.* 37 (2011) 3019-3028.

Fernández-Jiménez, A. Palomo, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali activated fly ash structure. *Micropor. Mesopor. Mat.* 86 (2005) 207-14.

Fernández-Jiménez, A. Blanco, M.T. Palomo, A. FTIR study of sol-gel synthesis of cementitious gels: CSH and NASH. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 45 (2008) 63-72.

Fernández, M.J. Carrasco, J.E. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion *Fuel* 84 (2005) 1893-1900.

Frost, R.L. Vassallo, A.M. The dehydroxylation of kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clay Clays Miner.* 44 (1996) 636-651.

Galán, E. Martín Vivaldi, J.L. Caolines españoles. *Geología, mineralogía y génesis. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 14 (1975) 351-370.

García-Lodeiro, I. Fernández-Jiménez, A. Blanco, M.T. Palomo, A. FTIR study of sol-gel synthesis of cementitious gels: CSH and NASH. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 45 (2008) 63-72.

García-Lodeiro, I. Macphee, D. Palomo, A. Fernández-Jiménez, A. Effect of alkalis on fresh CSH gels. FTIR analysis. *Cement Concrete Res.* 39 (2009) 147-153.

García-Lodeiro, I. Palomo, A. Fernández-Jiménez, A. Mcphee D.E. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 923–931.

Geng, Y. Doberstein, B. Developing the circular economy in China: challenges and opportunities for achieving “leapfrog development”. *Int. J. Sustain. Dev. World* 15 (2008) 231-239.

Ghisellini, P. Cialani, C. Ulgiati, S. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *J. Clean. Prod.* 114 (2016) 11-32.

Gil, A. Gestión de las escorias salinas de la segunda fusión del aluminio. Un ejemplo de una empresa española. Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Pública de Navarra. ISSN: 0210-2064, 2006.

Gräfe, M. Power, G. Klauber, C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 60–79.

Guggenheim, S. Martin, R.T. Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays Clay Miner.* 43 (1955) 255-256.

Haiying, Z. Youcai, Z. Jingyu, Q. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in ceramic brick: product characterization and environmental toxicity. *Waste Manage.* 31 (2011) 331–341.

Harben, P.W. Kuzvart, M. Industrial minerals a global geology. *International Minerals Information* (London) pp. 462 (1997).

Hardjito, D. Shaw Shen, F. Fly ash-based geopolymer mortar incorporating bottom ash. *Modern Applied Science* 4 (2012) 44–52.

Hidalgo, A. Alonso, M.C. García Calvo, J.L. Fernández Luco, L. Valoración de residuos de combustión de biomasa en la construcción. *Tecnoambiente*, 185 (2008) 11-13.

Hidalgo, A. 2012. Valorización de residuos de biomasa en la industria de la construcción. <http://www.energia2012.es/>.

Hind, A.R. Bhargava, S.K. Grocott, S.C. The surface chemistry of Bayer process solids: A review. *Colloids Surf. A.* 146 (1999) 359-374.

International Standard ISO 15901-2: 2006: Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption- Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.

Kalkan, E. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners. *Engineering Geology*, 87 (2006) 220-229.

Kamhangrittirong, P. Suwanvitaya, P. Witayakul, W. Suwanvitaya, P. Chindaprasirt, P. Factor influence on shrinkage of high calcium fly ash geopolymer paste. *Adv. Mater. Res.* 610-613 (2013) 2275-2281.

Kammer, C. Aluminium Handbook. Vol 1. "Fundamentals and Materials". Ed. Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, (1999).

Kamseu, E. Bignozzi, M.C. Melo, U.C. Eonelli, C. Sglavo, V.M. Design of inorganic polymer cements: Effects of matrix strengthening on microstructure. *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 1135-1148.

Karayildirim, T. Yanik, J. Yuksel, M. Saglan, M. Vasile, C. Bockhorn, H. The effect of some fillers on PVC degradation. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 75 (2006) 112-119.

Khale, D. Chaudhary, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729–746.

Klauber, C. Gräfe, M. Power, G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. *Hydrometallurgy* 108 (2011) 11–32.

Komnitsas, K. Zaharaki, D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. *Miner. Eng.* 20 (2007) 1261–1277.

Kong, D.L.Y. Sanjayan, J.G. Sagoe-Crentsil, K. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1583–1589.

Konta, J. Borovec, Z. Sramek, J. Tolar, V. Changes of primary biotite and muscovite during kaolinization of granites, Carlsbad Area, Czechoslovakia: 5th. Conf. Clay Miner. Petrol. (1970) 27-43.

Kumar, S. Kumar, R. Bandopadhyay, A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resour. Conserv. Recycl.* 48 (2006) 301–314.

Kuzvart, M. *Industrial Minerals and Rocks*. Elsevier, pp. 307-316 (1984).

Lachance, G.R. Claisse, F. *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application*. New York: Wiley, (1995).

Le, H.T. Siewert, K. Ludwig, H.M. Alkali silica reaction in mortar formulated from selfcompacting high performance concrete containing rice husk ash. *Constr. Build. Mater.* 88 (2015) 10–19.

Ley residuos 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE 181, de 29 de Julio de 2011.

Lieder, M. Rashid, A. Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *J. Clean. Prod.* 115 (2016) 36-51.

Lin, C. Maddocks, G. Lin, J. Lancaster, G. Chu, C. Acid neutralizing capacity of two different bauxite residues (red mud) and their potential applications for treating acid sulfate water and soils. *Aust. J. Soil Res.* 42 (2004) 649-.

López-Gómez, F.A. López-Delgado, A. Procedimiento de estabilización/compactación de polvos de aluminio (01/01/2004). ES2197797B1.

Mandani, A. Aznar, A. Sanz, J. Serratosa, J.M. Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: influence of thermal preactivation. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 760-765.

Martínez-García, C. Eliche-Quesada, D. Pérez-Villarejo, L. Iglesias-Godino, F.J. Corpas-Iglesias, F.A. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *J. Environ. Manage.* 95 (2012) 343-348.

Menezes, R.R. Ferreira, H.S. Neves, G.A. Lira, H.d.L., Ferreira, HC. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005)1149–1158.

Menzies, N.W. Fulton, I.M. Morrell, W.J. Seawater neutralization of Alkaline Bauxite Residue and implications for revegetation. *J. Environ. Qual.* 33 (2004) 1877-1844.

Mesa, J.M. Caolín y arcillas caoliníferas pp. 27-44 en Recursos minerales de España. Colección textos Universitarios nº 15, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid (España) 1992.

Ministry of Economy, Trade and Industry. 2004. Handbook on Resource Recycling Legislation and 3R Initiatives. Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry, Tokyo.

Millot, H., *Geologie des argiles*. Masson et Cié, Paris (1964).

Morales Güeto, J. Tecnología de los materiales cerámicos. Díaz de Santos, Ed. España, 2005.

Nath, P. Sarker, P.K. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition. *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 163–171.

Nazari, A. Sanjayan, J.G. Synthesis of geopolymer from industrial wastes. *J. Clean. Prod.* 3 (2015) 1–8.

Nogales, R. Melgar, R. Benitez, E. Potential use of olive waste ash from cogeneration plantas as soil amendment. *J. Environ. Sci. Health B* 41 (2006) 1405–1415.

Nogales, R. Delgado, G. Quirantes, M. Romero, M. Romero, E. Molina-Alcaide, E. 2011. Characterization of olive waste ashes as fertilizer. In: Insac, H., Knapp, B. A. (Eds.), *Recycling of Biomass Ashes*. Springer, Heidelberg, pp. 57–68.

Ordoñez, S. Sastre, H. Diez, F.V. Catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene over red mud. *J. Hazard. Mater.* 81 (2001) 103-114.

Oreja Arratibel, J. Filler de Aluminio para la elaboración de ladrillos cerámicos. Proyecto Fin de Grado. Universidad de Navarra. 2011.

Palomo, A. Grutzeck, M.W. Blanco-Varela, M.T. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement Concrete Res.* 29 (1999) 1323-1329.

Palomo, A. Fernández-Jiménez, A. Kovalchuk, G. Ordoñez, L.M. Naranjo, M.C. OPC-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2958-2966.

Panagiotopoulou Ch. Kontori, E. Perraki, Th. Kakali, G. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2967–2973.

Papa, E. Medri, V. Landi, E. Ballarin, B. Miccio, F. Production and characterization of geopolymers based on mixed composition of metakaolin and coal ashes. *Mater. Design* 56 (2014) 409-415.

Pascual, J. Corpas, F.A. López Beceiro, J. Benítez-Guerrero, M. Artiaga, R. Thermal Characterization of a spanish red mud. *J. Therm. Anal. Calorim.* 96 (2009) 407-412.

Pearce, D. Turner, R. 1989. *Economics of Natural Resources and the Environment*. Johns Hopkins University Press, Baltimore.

Pera, J. Bouzama, R. Ambroise, J. Development of a pozzolanic pigment from red mud. *Cement Concrete Res.* 27 (1997) 1513-1522.

Perez-Villarejo, L. Corpas-Iglesias, F.A. Martinez-Martinez, S. Artiaga, R. Pascual-Cosp, J. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 656-665.

Pérez-Villarejo, L. Eliche-Quesada, D. Iglesias-Godino, F.J. Martínez-García, C. Corpas-Iglesias, F.A. Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. *J. Environ. Manage.* 95 (2012) 349-354.

Pérez-Villarejo, L. Utiliación de lodos rojos para la fabricación de nuevos materiales cerámicos y cementos belíticos. Tesis doctoral. Universidad de Jaén, 2013.

Peyne, J. Gautron, J. Doudeau, J. Joussein, E. Rossignol, S. Influence of calcium addition on calcined brick clay based geopolymers: A thermal and FTIR spectroscopy study. *Const. Build. Mater.* 152 (2017) 794-803.

Power, G. Gräfe, M. Klauber, C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy* 108 (2011) 33–45.

Provis, J.L. Duxson, P. Grant, C. van Deventer, L. Modeling the formation of geopolymers. Victoria, Australia: Department of Chemical and Biomolecular Engineering. Ph.D. The University of Melbourne, 2006.

Provis, J.L. Deventer, J.S.J. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2318–2329.

Pozas Bravo, R. Nanopartículas aciculares de Fe-Co protegidas mediante recubrimientos inorgánicos. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, 2005.

RL-88. General specification for reception of the ceramic in the construction Works. Update 2004.

Rahier, H. Wastiels, J. Biesemans, M. Willem, R. van Assche, G. van Mele, B. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2982–2996.

Rahman, M.A. Properties of clay–sand–rice husk ash mixed bricks. *Int. J. Cem Compos. Lightweight Concr.* 9 (1987) 105–108.

Rajamma, R. Ball, R.J. Tarelho, L.A.C. Allen, G. Labrincha, J.A. Ferreira, V., Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials". J. Hazard. Mater. 172 (2009) 1049-1060.

Reichel, A. Schoenmakere, M. Gillabel, J. 2016. Circular Economy in Europe-Developing the Knowledge Base. European Environmental Agency (EEA).

Rockstrom, J. Steffen, W. Noone, K. Persson, A. Chapin III F.S. Lambin, E. Lenton, T.M. Scheffer, M. Folke, C. Schellnhuber, H. Nykvist, B. De Wit, C.A. Hughes, T. van der Leeuw, S. Rodhe, H. Sorlin, S. Snyder, P.K Costanza, R. Svedin, U. Falkenmark, M. Karlberg, L. Corell, R.W. Fabry, V.J. Hansen, J. Walker, B. Liverman, D. Richardson, K. Crutzen, P. Foley, J. Planetary boundaries: exploring the safe operating space for humanity. Ecol. Soc. 14 (2009) 32.

Roy, S. Adhikari, G.R. Gupta, R.N. Use of gold mill tailings in making bricks: a feasibility study. Waste Manage. Res. 25 (2007) 475–482.

Sengupta, P. Saikia, N. Borthakur, P.C. Bricks from petroleum effluent treatment plant sludge: properties and environmental characteristics. J. Environ. Eng. 12 8 (2002) 1090–1094.

Sing, K.S.W. Everett, D.H. Haul, R.A.W. Moscou, L. Pierotti, R.A. Roquerol, J. Siemieniowska, T. (1985): Reporting physical adsorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity. IUPAC recommendations. Pure Appl. Chem., Vol.57, pp. 603-619.

Skoog, D. James Holler, F. Crouch, S. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).

Sofi, M. Van Deventer, J.S.J. Mendis, P.A. Lukey, G.C. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). Cement Concrete Res. 37 (2007) 251-257.

Steveson, M. Sagoe-Crentsil, K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part 1: metakaolin-derived inorganic polymers. J. Mater. Sci. 40 (2005) 2023–2036.

Su, B. Heshmati, A. Geng, Y. Yu, X. A review of the circular economy in China: moving from rhetoric to implementation. J. Clean. Prod. 42 (2013) 215-227.

Tay, B.J. Brick manufactured from sludge, J. Environ. Eng. 113 (1987) 278–284.

Tayibi, H. Tratamiento de los polvos procedentes de la Metalurgia Secundaria del Aluminio. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2004. Temuujin, J. Riessen, Av. MacKenzie, K.J.D. Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars. Constr. Build. Mater. 24 (2010) 1906–1910.

Thomson, W. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid. Phil. Mag. 42 (1871) 448-452.

Tian, Q. Nakama, S. Sasaki, K. Immobilization of cesium in fly ash-silica fume based geopolymers with different Si/Al molar ratios. *Sci. Total Environ.* 687 (2019) 1127-1137.

Torres-Carrasco, M. Puertas, F. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation, *J. Clean. Prod.* 90 (2015) 397–408.

Totten, E., MacKenzie, D.S., *Handbook of Aluminum – Volume 1: Physical Metallurgy and Processes*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.

Tsakiridis, P.E. Aluminium salt slag characterization and utilization . A review. *J. Hazard. Mater.* 217-218 (2012) 1-10.

UNE EN 772-1: 2011. Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Determinación de la resistencia a la compresión.

UNE-EN 772-11:2011

UNE-EN 772-13:2001. Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Determinación de la densidad absoluta seca y de la densidad aparente seca.

UNE-EN 772-21:2011.

UNESID (UNIÓN DE EMPRESAS SIDERÚRGICAS).

UNESID, 2013. Informe 2013 sobre el Reciclaje del acero en la industria Siderúrgica Española.

UNESID, 2013. La acería de horno eléctrico: un proceso de alto nivel tecnológico que da nueva vida a la chatarra.

UNESID, 2014. Series históricas. www.unesid.org/datos-series-historicas.php

Van Jaarsveld, J.G.S. The physical and chemical characterisation of fly ash based geopolymers. Victoria, Australia: Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, 2000.

Van Jaarsveld, J.G.S. van Deventer, J.S.J. Lukey, G.C. The effect of composition and temperature on the properties of fly-ash and kaolinite-based geopolymers. *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 63–73.

Villa, C. Pecina, E.T. Torres, R. Gomez-Zamorano, LY. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2084–2090.

Wang, S.D., Scrivener, K.L., Pratt, PL. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 1033–1043.

Wang, W. Pranolo, Y. Cheng, C.Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.* 108 (2013) 96–102.

Webster, K., 2015. *The Circular Economy: a Wealth of Flows*. Ellen MacArthur Foundation, Isle of Wight.

World Steel Association (2012a). *World Steel in figures 2012*.

World Steel Association (2012b). Steel statistical year book 2011.

World Steel Association (2016). World Steel in figures 2016. Brussels: www.worldsteel.org

Xu, H. van Deventer, J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process* 59 (2000) 247–266.

Xu, H. van Deventer, J.S.J. Geopolymerization of multiple minerals. *Miner. Eng.* 15 (2002) 1131-1139.

Yip, C. Van Deventer, J.S.J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 3851-3860.

Yunsheng, Z. Wei, S. Zongjin, L. Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 271–275.

Zhang, M. El-Korchi, T. Zhang, G. Liang, J. Tao, M. Synthesis factors affecting mechanical properties. Microstructure and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers. *Fuel* 134 (2014) 315-325.

Zheng, G. Cui, X. Huang, D. Pang, J. Mo, G. Yu, S. Tong, Z. Alkali-activation reactivity of chemosynthetic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SiO}_2$ powders and their ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectra. *Particuology* 22 (2015) 151–156.

Zheng, L. Soria, A. Prospective Study of the World Aluminium Industry EUR 22951 EN – 2007 European commission.

Anexo 1. Artículos aceptados y publicados

Inorganic polymers synthesized using red mud as precursors based on clay-kaolinite system

Referencia:

E. Bonet-Martínez, L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, B. Carrasco-Hurtado, S. Bueno-Rodríguez, E. Castro-Galiano

Resumen:

Geopolymers are a new class of non-Portland cements produced using an aluminosilicate material (natural minerals, waste and/or industrial by-products) and an alkaline activator to be subsequently cured at relatively low temperatures. The aim of this work is to produce a new type of geopolymer using metakaolin (MK), rice husk ash (RHA) and red mud (RM) by alkaline activation containing sodium silicate and sodium hydroxide (NaOH). Four different geopolymer compositions were prepared at various Si/Al molar ratios (3.85, 4.30, 4.45 and 5.30). A metakaolin based geopolymers were synthesized as a reference.

Specimens were characterized by XRD, ATR-FTIR and SEM/EDS. The study revealed that geopolymerization products exhibit an amorphous homogeneous structure with acceptable mechanical properties.

RMRHA1 geopolymers shows the best mechanical characteristics (30 MPa) after 60 curing days. MKRHA- RM based geopolymers obtained seem to offer a feasible alternative to conventional Portland cement contributing to the valorization of the wastes.

DOI: 10.1016/j.matlet.2018.05.012

Effect of Olive-Pine Bottom Ash on Properties of Geopolymers Based on Metakaolin

Referencia:

Eduardo Bonet-Martínez, Pedro García-Cobo, Luis Pérez-Villarejo, Eulogio Castro, and Dolores Eliche-Quesada

Resumen:

In this research, the feasibility of using bottom ashes generated by the combustion of biomass (olive pruning and pine pruning) as a source of aluminosilicates (OPBA) has been studied, replacing the metakaolin precursor (MK) in different proportions (0, 25, 50, 75, and 100 wt.% substitution) for the synthesis of geopolymers. As alkaline activator an 8 M NaOH solution and a Na₂SiO₃ have been used. The geopolymers were cured 24 h in a climatic chamber at 60 °C in a water-saturated atmosphere, subsequently demoulded and cured at room temperature for 28 days. The results indicated that the incorporation of OPBA waste, which have 19.7 wt.% of Ca, modifies the characteristics of the products formed after alkaline activation. In general terms, the incorporation of increasing amounts of calcium-rich ashes results in geopolymers with higher bulk density. The compressive strength increases with the addition of up to 50 wt.% of OPBA with respect to the control geopolymers, contributing the composition of the residue to the acquisition of better mechanical behavior. The results indicate the potential use of these OPBA waste as raw material to produce unconventional cements with 28-day curing strengths greater than 10 MPa, and thermal conductivities less than 0.35W/mK.

DOI: 10.3390/ma13040901

Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition SiO₂-Al₂O₃-CaO-K₂O materials valuing biomass ash from olive pomace

Referencia:

E. Bonet-Martínez, L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, P.J. Sánchez-Soto, B. Carrasco-Hurtado, E. Castro-Galiano

Resumen:

Fly ash is a biomass combustion by-product produced by dragging ash from the base of the furnace. Disposing of ash is a growing economic and environmental burden. Based on physical and chemical properties, fly ash could be used in the manufacture of construction materials. This paper investigates the influence of biomass fly ash from olive pomace as additive to manufacture of clay ceramic composite materials. Fired clay brick at 950 °C were prepared containing between 0 and 25 wt% fly ash. Final products are studied by water absorption, bulk density, loss of ignition, linear shrinkage, compressive strength and physisorption N₂. The results reveal that the porosity of the materials increases with the level of fly ash replacement (10% up to 25 wt%) resulting in to increased water absorption and decreased compressive strength. Fired clay brick developed in this study can be used for construction materials based on criteria of the current regulations.

DOI: 10.1016/j.matlet.2018.06.105

Manufacture of sustainable clay bricks using as secondary raw material waste from secondary aluminium recycling

Referencia:

Eduardo Bonet-Martínez, Luis Pérez-Villarejo, Dolores Eliche-Quesada, Eulogio Castro

Resumen:

The aluminum recycling industry produces aluminum filter dust (AFD), a waste of the aluminum recycling process composed mainly of aluminum oxide in a percentage between 60-70%, 8% calcium oxide, almost 15% sodium chloride and between 5-10% potassium chloride. Due to its aluminum content, this waste can be used as a raw material in the manufacture of ceramic bricks, reducing at the same time the environmental impact produced in landfill. In this work the partial substitution of a clay mixture (40 % black, 30 % red and 30 % yellow clay) by different proportions of AFD in the range 0-25 wt. % for the production of fired clay brick was studied. The raw materials, clays and waste were characterized by XRF and XRD. The bricks specimens were fired at 950°C and their physical and mechanical properties such as water absorption, water suction, loss of ignition, linear shrinkage, bulk density and compressive strength were analyzed. The more relevant results were obtained with the addition up to 20 wt % AFD, obtaining bricks with physical properties comparable to pure clay based bricks used as reference and better compressive strength due to the balance between the melting and pore-forming effects of the waste. These sustainable bricks also comply with the regulations of heavy metals leached to the environment as indicated by the lixiviation test.

DOI: 10.3390/ma11122439

Anexo 2. Otras contribuciones

Effects of an Illite Clay Substitution on Geopolymer Synthesis as an Alternative to Metakaolin

Referencia:

D. Eliche-Quesada, E. Bonet-Martínez, L. Pérez-Villarejo, E. Castro-Galiano and P.J. Sánchez-Soto

Resumen:

In this study, a calcined illite clay from Bailén, Jaén, Spain, was valorized as a substitute of metakaolin in the synthesis of new geopolymeric materials. The raw materials, raw clay and commercial kaolin, were pretreated at 750°C (4 h). Several samples (0%–100% by weight of clay) were activated by mixing NaOH solution and sodium silicate solution. The specimens were cured (60°C and 99% relative humidity) for 24 h, then demolded and kept at ambient conditions for 7, 28, and 90 days. The prepared geopolymers were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. Physical, mechanical, and thermal properties were determined. The results indicated that the specimens based on the illite raw clay and metakaolin present an amorphous consolidated appearance, characteristic of the polycondensation reactions. The incorporation of up to 50% by weight of raw clay provided geopolymers with higher mechanical strength (39.6 MPa) and bulk density (1,455 kg=m³), lower apparent porosity (19.6%), and similar although slightly higher thermal conductivity (0.25 W=mK) than control geopolymers containing only metakaolin as a precursor after 28 days of curing. Control geopolymers presented compressive strength, bulk density, apparent porosity, and thermal conductivity of 23 MPa, 1,251 kg=m³, 41.03% and 0.224 W=mk, respectively, at the same age of cured geopolymers. The mechanical properties increased with curing time due to a greater advance of the geopolymerization reaction. Therefore, this illite clay can be thermally activated together with metakaolin to obtain geopolymers with suitable technological properties. The results demonstrate that the finished materials can be used for construction applications.

DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003690.

Geopolymers made from metakaolin sources, partially replaced by Spanish clays and biomass bottom ash

Referencia:

D. Eliche-Quesada, A. Calero-Rodríguez, E. Bonet-Martínez, L. Pérez-Villarejo, P.J. Sánchez-Soto

Resumen:

The main objective of this investigation is to study the effect of the substitution of metakaolin (MK) (from calcined industrial kaolin) by four different calcined natural Southern Spain clays traditionally used in the brick and tile sector, as well as by the biomass bottom ash residue (BBA) from the combustion of a mix of olive and pine pruning on the synthesis of geopolymer with physical, mechanical and thermal properties comparable to those of classic construction materials. As alkaline activator, a 8 M solution of sodium hydroxide and sodium silicate have been used. Raw materials, metakaolin; Spanish clays: black clay (BC), yellow clay (YC), white clay (WC), red clay (RC) and BBA were characterized by chemical analysis (XRF), mineralogical analysis (XRD), and particle size analysis. Control geopolymers containing only metakaolin, and batch of geopolymers were formulated containing equal proportions of metakaolin, BBA and each of the four types of clay. After the curing period, at 60 °C for 1 day geopolymers were demolded and stored 27 days at room temperature. Geopolymers were characterized using Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), XRD and Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). Their physical, mechanical and thermal properties have also been studied. The addition of BBA and different types of calcined clays to metakaolin gives rise to geopolymers with higher mechanical properties increasing the compressive strength of the control geopolymer containing only MK (24.9 MPa) by more than 50% for the GMK-BBA-WC geopolymers (38.5 MPa). The clays act as fillers and/or promote the precipitation of calcium-rich phases (Ca)-A-S-H-G gel that coexists with the (Na)-A-S-H gel type. The relevant results of physical, mechanical and thermal properties obtained in this research demonstrate the potential of Spanish clays and BBA as binders and substitutes for metakaolin.

DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.102761

Inorganic geopolymers synthesized using black clay as precursors based on kaolinite system

Referencia:

Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D.

Resumen:

Inorganic polymers, or geopolymers, constitute a new class of materials synthesized from materials of aluminosilicate nature (clays and kaolin) and an alkaline activator. The geopolymers can be used in multiple applications, ranging from their use as a cementitious material (Sturm et al., 2016) to their use as a catalytic support (Azeer et al., 2016), and even as a reinforcing matrix for composite materials with fibers (Alshaaer et al., 2017).

Geopolymers are inorganic aluminosilicate polymers synthesized by alkali activation of Si- and Al-rich materials at near-ambient temperatures (Komnitsas et al., 2007).

For the synthesis of geopolymers, the chemical reaction between amorphous silica and alumina in combination with a highly alkaline environment at or slightly elevated temperature is used to form a three-dimensional polymer gel of Si-O-Al-O-Si (Hwang et al., 2015).

The objective of this research is to produce metakaolin and black clay-based geopolymeric materials for alkaline activation, using waterglass and sodium hydroxide.

ISBN: 978-84-9927-554-3

Alkali-Activated materials formulated from olive grove biomass fly

Referencia:

Bonet-Martínez E., Lopez-Mora C., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D.

Resumen:

Alkali-activated materials or geopolymers are a new family of materials with low environmental impact which constitute a promising alternative to ordinary Portland cements (OPC). The search for industrially viable alternatives to the high emissions of gases produced by OPC is urgent. An aluminosilicate source is needed for the manufacture of these geopolymers, which can come either from raw materials, such as common clays or kaolin or from by-products or industrial waste, such as those used in this work. Fly ash from a plant that uses potassium-rich olive and pine biomass to generate electricity was used as a raw material to obtain sustainable geopolymers.

Up to the present moment, many researches have employed fly ash to obtain these materials, but the vast majority of them use ash from coal (Rakhimova and Rakhimov, 2019). It is necessary to deepen the investigation of the effect that the usage of olive grove biomass ash has on the formation of the geopolymer. In addition, the use of these ashes with biomass origin can help to reduce even more the environmental impact, by reusing an industrial waste and promoting the Circular Economy.

ISBN: 978-84-9927-554-3

Improvement of mechanical and optical properties of Na₂O–CaO–SiO₂ glasses based on dune sand

Referencia:

Siham Aissoua, Nedjima Bouzidia, Laurent Cormierb, Eduardo Bonet-Martinez, Djoudi Merabeta

Resumen:

This work aims to discuss on the characterization of Algerian dune sand named Boussaâda sand (SB) and its suitability for glass industry. Based on chemical and mineralogical analyses of SB by XRF and XRD, quartz, kaolinite, calcium carbonates and albite are the main mineralogical phases found. However, Fe₂O₃ content is relatively low (<0.24 wt%). Optical properties of the elaborated glass determined by UV-Visible Spectroscopy reveal that SB based glass (GB) presents better light transmission than industrial used sand (ST) based glass (GT). The CIE L*a*b* color measurements show that the sample is colorless. Knoop Hardness measurements indicate that GT is more hard than GB. Chemical durability tests reveal that in an acid solution, GB is more resistant, whereas it is more vulnerable in the presence of alkaline and HF solution. Furthermore, TiO₂ additions in SB-based glass improve the clarity and transparency of the glasses (from L* = 87.67 to L* = 91.05 with 1 wt% of TiO₂). Thus, when TiO₂ content increased, Knoop microhardness enhance (from 451 to 469 HK with 0.1 wt% of TiO₂). An increase in the glass chemical durability of the samples in acidic and alkaline solutions is noticed when trace amounts of TiO₂ are added to the glass.

DOI: 10.1016/j.bsecv.2018.05.002

Eco-cemento sostenible en el medio ambiente como visión de futuro. Cuadernos de didáctica. Medio Ambiente y sociedad.

Referencia:

Martínez-Martínez S., Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Bonet-Martínez E., Sánchez-Soto P.J.

ISBN: 978-84-16966-43-1

Sustainable geopolymers from metakaolin and olivepine bottom ash

Referencia:

Eliche-Quesada D., Garcia-Cobo, P., Bonet-Martínez E., Pérez-Villarejo L., Castro-Galiano, E.

Resumen:

The manufacture of Portland cement involves the usage of a large amount of energy resources and the use of fuels which implies an environmental impact (Deja et al., 2010). The search for new alternative or green cements is necessary to limit such emissions. The most promising green cement is alkaline cement, or geopolymeric cement, due to its properties and low environmental impact. As a result, it is considered as the cement of the future. They are obtained by the chemical interaction between strongly alkaline solutions and silicoaluminates of natural origin, as clays, or artificial, as industrial by-products (Duxson et al., 2007).

Olive crop and its associated industry generate a series of wastes or by-products such as olive pruning, olive bone and olive pomace that, given their energy potential, can be used as fuel, generating another residue, ash. Most of the ash generated are deposited in landfill, causing a negative effect on the environment. This work proposes a new potential application for olive-pine bottom ash through its valorization in new geopolymeric cements as a substitute for the metakaolin.

ISBN: 978-84-9927-554-3