

REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN EL DISEÑO DE NUEVOS MATERIALES ECO-EFICIENTES DE BASE CEMENTO. APLICACIÓN EN LA INGENIERÍA CIVIL

TESIS DOCTORAL

Programa de Doctorado en Desarrollo Territorial Sostenible

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

Presentada por:

Gabriel Medina Martínez

Dirigida por:

Dr. D. César Medina Martínez

Dra. Dña. María Isabel Sánchez de Rojas Gómez



Universidad de Extremadura



Instituto de Ciencias de la Construcción
Eduardo Torroja (CSIC)

Cáceres, 2018

*Dedicado a mi familia y muy especialmente
a mi mujer Lorena y a mi hija Sofía*

Somos lo que hacemos día a día.

De modo que la excelencia no es un acto, sino un hábito

Aristóteles

(384 a.C – 322 a.C.)

AGRADECIMIENTOS

La presentación de esta tesis doctoral supone la culminación de un camino que hace años decidí iniciar. Cuando uno inicia sus andaduras universitarias se imagina que algún día llegará.

En el final de esta etapa no debo de olvidar que en este trabajo de investigación han sido muchas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido a su realización con diferentes aportaciones. A todos ellos quiero mostrar en estas líneas mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, a mis directores de tesis, Dra. María Isabel Sánchez de Rojas Gómez y Dr. César Medina Martínez, por su confianza y por su esfuerzo para que este trabajo pudiese ver la luz. Gracias por su visión del campo de los materiales de construcción aplicada a la investigación, su vocación docente hacia mi persona y su paciencia.

Quiero hacer extensivo este agradecimiento a Dra. Isabel Fuencisla Sáez del Bosque y Dr. Moisés Frías Rojas, pertenecientes a la Universidad de Extremadura y el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, pues junto con los directores de tesis han sido fundamentales en este trabajo, recibiendo de su parte grandes consejos y poniendo a mi disposición sus amplios conocimientos en el campo de la investigación para ayudarme a comprender determinados aspectos teóricos necesarios para que pudiese desarrollar los contenidos aquí plasmados.

Al Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, lugar donde se han llevado a cabo parte de las investigaciones recogidas en esta tesis, y de forma especial a Pascual Palancar y Maite Vázquez en cuyos laboratorios han sido realizados innumerables ensayos. Siempre con su sentido del humor, y haciendo los trabajos cotidianos de laboratorio agradables y fructíferos.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación de los proyectos nacionales BIA 2013-48876-C3-1-R y BIA 2013-48876-C3-2-R, donde se enmarca la presente tesis.

A la Junta de Extremadura y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional – FEDER por la ayuda GR-15064 concedida al grupo de investigación MATERIA de la UEx.

Al Programa de Doctorado Desarrollo Territorial Sostenible de la Universidad de Extremadura, donde se encuentra adscrita la presente tesis, así como a la Unidad Asociada “SOSMAT” de la UEx-CSIC.

A la empresa de granito de Quintana de la Serena, por haber permitido tomar algunas fotografías que ilustran este trabajo, además de por haber facilitado el residuo utilizado durante la realización de estas investigaciones.

A la cementera Lafarge de Toledo, por haber suministrado el cemento empleado en el presente trabajo.

A mis compañeros y amigos de la Unidad Docente de Construcción del Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria de la Universidad Politécnica de Valencia, porque con ellos inicie allá por el año 2007 las asignaturas del programa de doctorado y alcance el diploma de estudios avanzados. Fueron las etapas previas y necesarias para poder finalizar esta gran vuelta por etapas con esta tesis doctoral.

A mis compañeros y amigos del Área de Proyectos de Ingeniería de la Universidad de León, por sus ánimos y buenos consejos en la etapa final de esta tesis doctoral.

Por último, a quien dedico esta Tesis, a mi mujer Lorena y a mi hija Sofía, a mis padres y hermanos, todos pilares importantísimos para la perseverancia en el esfuerzo que ha requerido este trabajo.

César e Isabel, sabéis que sin vuestros consejos y apoyo permanente no hubiese culminado el “puerto”.

RESUMEN

El objetivo principal que se plantea en esta tesis es investigar la viabilidad de utilizar los residuos de grano fino resultantes del proceso de corte y aserrado de la industria del granito ornamental, en la fabricación de nuevos cementos con un menor contenido en clínker.

Para alcanzar este objetivo, se lleva a cabo un plan de trabajo basado en cuatro fases experimentales:

La *primera fase*, consiste en una campaña de recogida inicial del residuo industrial, seguida de un proceso de secado. Posteriormente, se determinan las propiedades físicas, químicas y microestructural del lodo de granito mediante la realización de los diferentes ensayos normalizados recogidos en la norma UNE EN 197-1. Los resultados obtenidos indican que las características del residuo granítico cumplen con los requisitos químicos establecidos en la normativa vigente. Adicionalmente, indicar que el contenido de sílice reactiva, se encuentra muy próximo al exigido para los materiales puzolánicos.

En una *segunda fase*, se analiza el efecto de la temperatura en la actividad puzolánica de lodo de granito, observándose que la activación térmica no provoca una mejora de la actividad puzolánica. Esta actividad es catalogada como baja e intermedia a edades tempranas, mejorando significativamente a mayores períodos de tiempo.

En la *tercera fase* se investigan las propiedades físicas, químicas, mecánicas y microestructurales de los cementos que incorporan parcialmente este residuo, tanto en estado fresco como endurecido, tales como: puzolanicidad, tiempo inicial y final de fraguado, densidad, demanda de agua, resistencia a compresión, resistencia a flexión, porosidad y morfología de los productos de hidratación. Los resultados obtenidos ponen de relieve, que los nuevos cementos cumplen con los requisitos físicos, químicos y mecánicos exigidos por la normativa vigente de cementos

comunes. Respecto a su microestructura, se observa que la incorporación de los lodos de granito no provoca cambios sustanciales en la misma.

En la *cuarta fase* se abordan diferentes aspectos de durabilidad, tales como: absorción total de agua, absorción por capilaridad, resistividad eléctrica, expansión y retracción por secado, calor de hidratación, reactividad álcali - árido y resistencia frente a medios agresivos. Como resultado de esta última fase, se observa que las prestaciones durables de los mismos no se ven afectada de manera significativa por la incorporación de los lodos de granito.

De los resultados finales de la presente investigación se concluye que cementos con menor contenido en clínker que incorporan un 10% y 20% de lodos graníticos cumplen con los requisitos establecidos en la norma UNE EN 197-1 para cementos CEM II/A. Adicionalmente, los cementos con un 20% podrían ser catalogados como CEM IV/A clase resistente 42.5 R y de bajo calor de hidratación.

Finalmente, estos cementos podrían ser empleados para la fabricación de morteros u hormigones dentro del ámbito de la ingeniería civil.

ABSTRACT

This thesis aimed primarily to explore the viability of using fine-grained, ornamental granite cutting and hewing waste in the manufacture of new low clinker cement.

The four-stage working plan designed to that end was as follows.

The *first stage* consisted in collecting and subsequently drying the industrial waste. The physical, chemical and microstructural properties of the granite sludge were then determined by conducting the tests described in Spanish and European standard UNE EN 197-1. The findings showed that the waste met the chemical requirements set out in the standards in place, while its reactive silica content was very close to complying with the provisions on pozzolanic materials.

In the *second stage* temperature was found to induce no improvement in granite sludge pozzolanicity. Classified as low to intermediate at early ages, activity was nonetheless observed to rise significantly over time.

The *third stage* consisted in studying the fresh and hardened cements bearing this waste as partial replacement for cement for its physical, chemical, mechanical and microstructural properties: pozzolanicity, initial and final setting times, density, water demand, compressive strength, flexural strength, porosity and hydration product morphology. The findings revealed that the new cements met the physical, chemical and mechanical requirements set out in the standards in place for ordinary cements. Moreover, the inclusion of granite sludge was observed to induce no substantial microstructural changes in the end product.

The fourth stage addressed *durability characteristics* such as total water absorption, capillarity, electrical resistivity, drying expansion and shrinkage, heat of hydration, alkali-aggregate reactivity and resistance to aggressive media. Further to the findings of this last stage of the study, cement durability was not significantly affected by the inclusion of granite sludge.

The primary conclusion drawn from this research was that low clinker cements bearing either 10 % or 20 % granite sludge meet the requirements laid down in standard UNE EN 197-1 for CEM II/A-type cements, whilst the materials bearing 20 % of the addition can also be classified as CEM IV/A, 42.5R low heat of hydration cements.

Consequently, these binders can be applied in the manufacture of mortars and concretes used in civil engineering structures.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE CONTENIDOS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XVII
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. CONTEXTO DE LAS POLÍTICAS MEDIOAMBIENTALES DE LA UNIÓN EUROPEA.....	3
1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DEL CEMENTO	5
1.3. CEMENTO PORTLAND: COMPOSICIÓN Y FABRICACIÓN	8
1.3.1. Composición.....	8
1.3.2. Fabricación del cemento	10
1.4. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LA INDUSTRIA CEMENTERA Y POSIBLES SOLUCIONES.....	16
1.5. UTILIZACIÓN DE LAS ADICIONES COMO SOLUCIÓN MEDIOAMBIENTAL	22
1.5.1. Antecedentes históricos de las adiciones.....	22
1.5.2. Normalización de las adiciones y clasificación de los cementos comunes	23
1.5.3. Características de las adiciones normalizadas.....	27
1.6. VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES COMO POSIBLES ADICIONES EN EL CEMENTO	29

1.7. LAS ROCAS ORNAMENTALES EN LA CONSTRUCCIÓN.....	33
1.7.1. El sector de la roca ornamental y su problemática medioambiental	33
1.7.2. Las rocas ornamentales en España.....	35
1.7.3. La industria del granito	38
2. OBJETIVOS.....	47
3. ESTRUCTURA DE LA TESIS	51
4. EVOLUCIÓN MINERALÓGICA EN EL SISTEMA RESIDUO GRANÍTICO/Ca(OH)₂. INFLUENCIA DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN	55
<i>Resumen</i>	55
4.1. INTRODUCCIÓN	55
4.2. EXPERIMENTAL.....	58
4.2.1. Materiales.....	58
4.2.2. Metodología y técnicas de caracterización.....	58
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
4.3.1. Caracterización del residuo procedente de la industria del granito.....	60
4.3.2. Caracterización del residuo procedente de la industria del granito sometido a diferentes tratamientos térmicos	66
4.3.3. Estudio de la actividad puzolánica del residuo granítico sin y con tratamiento térmico	69
4.3.4. Identificación y evolución de las fases hidratadas en el sistema residuo granítico / Ca(OH) ₂	71
4.5. CONCLUSIONES.....	79
5. LODO DE GRANITO COMO FUTURA ADICIÓN EN LOS CEMENTOS: CONSIDERACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS.....	83

<i>Resumen</i>	83
5.1. INTRODUCCIÓN	83
5.2. MATERIALES AND MÉTODOS.....	87
5.2.1. Materiales.....	87
5.2.2. Distribución de tamaño de poros y finura de los materiales	90
5.2.3. Ensayos normalizados	91
5.2.4. Caracterización	92
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	93
5.3.1. Ensayo de puzolanicidad.....	93
5.3.2. Requerimientos químicos de los nuevos cementos.....	94
5.3.3. Tiempo inicial y final de fraguado.....	95
5.3.4. Estabilidad de volumen	98
5.3.5. Comportamiento mecánico.....	98
5.3.6. Porosidad total y distribución de tamaño de poro.....	101
5.3.7. Caracterización de los morteros a través de TGA y DRX.....	103
5.3.8. Microestructura.....	107
5.4. CONCLUSIONES.....	110
6. INFLUENCIA DEL RESIDUO GRANÍTICO EN LA HIDRATACIÓN Y PRESTACIONES FINALES DE CEMENTOS BINARIOS: ANÁLISIS ESTADÍSTICO	115
<i>Resumen</i>	115
6.1. INTRODUCCIÓN	116
6.2. PARTE EXPERIMENTAL	118

6.2.1. Materiales.....	118
6.2.2. Metodología y técnicas de caracterización.....	119
6.2.3. Análisis estadístico.....	120
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	121
6.3.1. Caracterización de la mezcla anhidra.....	121
6.3.2. Estudio de las pastas hidratadas.....	124
6.3.3. Análisis estadístico.....	137
6.4. CONCLUSIONES.....	142
7. PRESTACIONES DURABLES DE LOS NUEVOS CEMENTOS BASADOS EN EL RECICLADO DE LODOS DE LA INDUSTRIA EXTRACTIVA DEL GRANITO.....	147
Resumen.....	147
7.1. INTRODUCCIÓN.....	148
7.2. MATERIALES Y PARTE EXPERIMENTAL.....	150
7.2.1. Materiales.....	150
7.2.2. Mezclas diseñadas.....	152
7.2.3. Ensayos normalizados y fabricación de morteros.....	153
7.2.4. Caracterización.....	154
7.2.5. Análisis estadístico.....	155
7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	155
7.3.1. Densidad aparente.....	155
7.3.2. Prestaciones mecánicas.....	156
7.3.3. Porosidad total y distribución de tamaño de poro.....	157
7.3.4. Resistividad eléctrica.....	158

7.3.5. Retracción	160
7.3.6. Expansión	162
7.3.7. Reacción álcali – sílice	163
7.3.8. Absorción total y capilar de agua	165
7.3.9. Calor de hidratación.....	168
7.3.10. Colorimetría.....	170
7.3.11. Análisis estadístico.....	171
7.4. CONCLUSIONES.....	174
8. COMPORTAMIENTO DURABLE DE NUEVOS CEMENTOS BINARIOS	179
Resumen	179
8.1. INTRODUCCIÓN	180
8.2. MATERIALES, MÉTODOS Y PARTE EXPERIMENTAL.....	181
8.2.1. Materiales.....	181
8.2.2. Método de ensayo	182
8.2.3. Parte experimental.....	183
8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	184
8.3.1. Comportamiento durable frente a la acción de los sulfatos	184
8.3.2. Productos de reacción por la acción de los sulfatos	187
8.4. CONCLUSIONES.....	188
9. CONCLUSIONES GENERALES.....	191
REFERENCIAS.....	197
ANEXO I. Lista de publicaciones	235

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Jerarquía de residuos.....	4
Figura 1.2. Economía lineal y circular.....	5
Figura 1.3. Proceso de fabricación del cemento	10
Figura 1.4. Líneas de actuación para implantar una economía de bajo carbono (The European Cement Association 2013).....	18
Figura 1.5. Evolución de la sustitución de clínker en la industria cementera española (toneladas) (Sanjuán 2016)	19
Figura 1.6. Utilización de combustibles fósiles en Europa en el año 2014.....	20
Figura 1.7. Consumo de cemento por tipos en Europa.....	29
Figura 1.8. Aplicaciones de la roca ornamental.....	33
Figura 1.9. Residuos generados en el sector ornamental.....	34
Figura 1.10. Impacto ambiental de los residuos sobre el paisaje	35
Figura 1.11. Evolución del porcentaje de producción del sector ornamental en el periodo 2007-2015	37
Figura 1.12. Distribución geográfica de producción rocas ornamentales en el año 2015.....	37
Figura 1.13. Distribución de la producción de granito ornamental por Comunidades de Autónomas en 2015.....	38
Figura 1.14. Proceso productivo del granito ornamental.....	39
Figura 1.15. Bloque escuadrado. Proceso de corte	41
Figura 1.16. Corte con cortadoras de disco	42
Figura 1.17. Lodos de granito.....	44

Figura 4.1. Composición química de diferentes residuos de granito.....	61
Figura 4.2. Distribución del tamaño de partícula del residuo procedente de la industria del granito	62
Figura 4.3. Difractograma de rayos X del residuo procedente de la industria del granito	63
Figura 4.4. FT-IR del residuo procedente de la industria del granito.....	64
Figura 4.5. Difractogramas de rayos X del residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos.....	67
Figura 4.6. FT-IR del residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos	68
Figura 4.7. (a) ATD y TG del residuo granítico sin tratamiento térmico y (b) ATD del residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos	69
Figura 4.8. Evolución de la actividad puzolánica: a) Residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos; y b) Estudio comparativo con otras puzolanas	70
Figura 4.9. Difractogramas de rayos X del sistema residuo granítico/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes edades (de abajo a arriba sin temperatura y activado a 600°C y 700°C).....	72
Figura 4.10. Espectros de FT-IR del sistema residuo granítico/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes edades (de abajo a arriba 1, 7, 28, 90 y 180 días)	73
Figura 4.11. Análisis térmico diferencial (en verde), termogravimétrico (en azul) y derivada del peso (en marrón) del sistema residuo granítico/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 7 y 180 días de ensayo (línea continua y discontinua, respectivamente).....	75
Figura 4.12. Micrografía del lodo de granito anhidro (x500 aumentos): a) No temperatura; b) 600°C ; y c) 700°C	77

Figura 4.13. Aspecto de los productos de hidratación identificados por SEM a los 90 días en el sistema granito / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (x2000 aumentos): a) No temperatura; b) 600°C; y c) 700°C	78
Figura 5.1. Composición mineralógica de los materiales	89
Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro del cemento y lodo de granito.....	90
Figura 5.3. Diagrama de Frattini para evaluar la puzolanicidad.....	93
Figura 5.4. Evolución de la resistencia a compresión de los morteros	98
Figura 5.5. Evolución de la resistencia a flexión de los morteros	100
Figura 5.6. Evolución de la distribución de tamaño de poro de los morteros a los 2 y 365 días de curado.....	103
Figura 5.7. Análisis termo diferencial (línea continua), análisis termogravimétrico (línea punteada) y análisis de la derivada del peso (línea discontinua) para los morteros a los 365 días	104
Figura 5.8. Difractogramas de los morteros a 365 días.....	106
Figura 5.9. Morfología de los morteros a los 365 días (x3000): a) OPC; b) 90OPC+10AF; y c) 80OPC+20AF	108
Figura 5.10. Morfología de los geles C-S-H (X40000): a) OPC; b) 90OPC+10AF; y c) 80OPC+20AF	109
Figura 5.11. Morfología de los productos de hidratación: a) Portlandita (x500); y Etringita (x10000).....	109
Figura 6.1. FT-IR del cemento anhidro con un 20% en peso de residuo granítico.....	122
Figura 6.2. Espectro de ^{29}Si MAS NMR del residuo granítico	123
Figura 6.3. Difractograma de rayos X de las pastas hidratadas de cemento con 0 y 20% en peso de residuo granítico a 180 días.....	125

Figura 6.4. Espectros de FT-IR de las pastas hidratadas de cemento con 0 y 20% en peso de residuo granítico a 180 d	126
Figura 6.5. Espectros de ²⁹ Si MAS NMR de las pastas hidratadas de cemento con 0 y 20% en peso de residuo granítico a 180 días	127
Figura 6.6. ATD (línea continua) y TG (línea discontinua) de las pastas hidratadas de cemento con 0 y 20% en peso de residuo granítico a 180 días	128
Figura 6.7. Evolución de la distribución de tamaño de poro de las pastas hidratadas de OPC y OPC+20AF a 28 y 180 días de curado	136
Figura 7.1. Acopio de los lodos de granitos existentes actualmente.....	151
Figura 7.2. Distribución de tamaño de poro de los cementos OPC, OPC+10%AF y OPC+20%AF.....	152
Figura 7.3. Evolución de la conductividad eléctrica.....	159
Figura 7.4. Evolución de la retracción por secado de los morteros expuestos al aire 40 días.....	161
Figura 7.5. Expansión de los morteros expuestos al agua a 20°C y HR de 100%.....	162
Figura 7.6. Expansión de los morteros sumergidos en una disolución 1N de NaOH a 80°C.....	163
Figura 7.7. BSE micrografías de los morteros sometidos al ensayo álcali - sílice a los 28 días (x150): a) OPC; b) OPC+10%AF; y c) OPC+20%AF	164
Figura 7.8. Relación entre la absorción de agua y coeficiente de absorción capilar y la porosidad (Nota. - a) OPC; b) OPC+10%AF; y c) OPC+20%AF)	166
Figura 7.9. Absorción de agua capilar de los morteros.....	167
Figura 7.10. Calor total de hidratación de los morteros	168
Figura 7.11. Coordenadas cromáticas (a*, b*) de los cementos anhidros y residuo.....	170

Figura 8.1. Probetas fabricadas y expuestas a la disolución de sulfato sódico....	183
Figura 8.2. Distribución normal de las variables analizadas: resistencia a compresión, flexotracción y peso.....	184
Figura 8.3. Índice de corrosión (Ic) y resistencia química (I _{rq}) de las pastas analizadas después de 90 días de exposición	185
Figura 8.4. Morfología de las formaciones: a) Placas de yeso; y b) Etringita	187

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Fases mineralógicas que componen en clínker del cemento portland	9
Tabla 1.2. Composición de un crudo de cemento expresada en óxidos.....	12
Tabla 1.3. Composición química expresa en óxidos del clínker (Bustillo 2008) ...	15
Tabla 1.4. Composición química de las adiciones normalizadas.....	23
Tabla 1.5. Clasificación de los 27 cementos comunes de acuerdo a la norma UNE EN 197-1.....	24
Tabla 1.6. Requisitos mecánicos de los cementos comunes establecidos en la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c).....	27
Tabla 1.7. Aplicaciones de los residuos industriales en el ámbito del sector de la construcción (Fuente propia y Catálogo actualizado de Residuos – CEDEX)	32
Tabla 4.1. Composición química del residuo procedente de la industria del granito obtenida por FRX	60
Tabla 4.2. Pérdidas de peso obtenidas de las curvas TG del sistema residuo granítico/ portlandita versus tiempo de reacción	76
Tabla 4.3. Relación Ca/Si de los geles C-S-H obtenidos en el sistema residuo de granito/ Ca(OH) ₂	79
Tabla 5.1. Composición química de los materiales.....	88
Tabla 5.2. Requisitos químicos exigidos por la normativa vigente para los cementos diseñados.....	95
Tabla 5.3. Propiedades reológicas y expansión de los cementos	96
Tabla 5.4. Porcentaje de contribución de la adición en la resistencia a compresión de los morteros a diferentes edades.....	101

Tabla 5.5. Porosidad total y distribución de tamaño medio de poro de los morteros a los 2 y 365 días de curado.....	102
Tabla 5.6. Contenido de portlandita y pérdida total de peso de los morteros a los 365 días.....	105
Tabla 6.1. Pérdidas de peso durante diferentes regiones de descomposición (% en peso).....	129
Tabla 6.2. Cálculo del gel C-S-H en base a diferentes metodologías.....	131
Tabla 6.3. Evolución de las prestaciones mecánicas e intervalos de confianza ...	133
Tabla 6.4. Evolución de la porosidad total y tamaño medio de poro en las pastas	135
Tabla 6.5. Ecuaciones de correlación distribución de tamaño de poro con la edad	137
Tabla 6.6. Resultados de la prueba de normalidad para las propiedades mecánicas en función de la mezcla y edad.....	137
Tabla 6.7. Resultados del análisis de multivarianza (MANOVA)	138
Tabla 6.8. Resultados p-valor HSD Tukey para las pastas de OPC y OPC+20AF ..	140
Tabla 6.9. Coeficientes de Pearson (r) de las correlaciones entre variables para las pastas OPC y OPC+20AF ^{a)}	141
Tabla 7.1. Propiedades físicas, mecánicas y durables estudiadas.....	153
Tabla 7.2. Densidad aparente y prestaciones mecánicas de los morteros a los 28 días	156
Tabla 7.3. Porosidad total y distribución de tamaño de poro de los morteros a los 28 días.....	157
Tabla 7.4. Absorción total de agua, coeficiente absorción agua y calentamiento de los morteros	165

Tabla 7.5. Matriz de correlación.....	171
Tabla 7.6. Resultados del análisis de multivarianza (MANOVA)	172
Tabla 8.1. Propiedades de las pastas expuestas a los medios durante 90 días	185
Tabla 8.2. Efecto del porcentaje de sustitución y medio de exposición en las propiedades estudiadas	186
Tabla 8.3. Efecto del tipo de adición en las propiedades estudiadas.....	187

Capítulo

1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONTEXTO DE LAS POLÍTICAS MEDIOAMBIENTALES DE LA UNIÓN EUROPEA

El rápido desarrollo experimentado por las industrias y el elevado volumen de residuos generados en las últimas décadas, alrededor de 4,9 toneladas por habitante en el 2014 según EUROSTAT (European Union 2017), ha fomentado la necesidad de combinar crecimiento económico con sostenibilidad y protección del medio ambiente. De manera que las administraciones, entidades privadas, agentes sociales, científicos y tecnólogos se han visto obligados a buscar soluciones que incrementen la calidad de vida de los ciudadanos sin comprometer la calidad del medio ambiente.

Una de las primeras medidas medioambientales adoptadas por la política comunitaria europea se produjo en 1987 con la elaboración y aprobación del Acta Única Europea. En esta acta se constituyó la primera base jurídica para una política común en materia de medio ambiente, con el objetivo de preservar la calidad del medio ambiente, proteger la salud humana y garantizar un uso racional de los recursos naturales. Además, se establece el término de *desarrollo sostenible* como el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus necesidades. Posteriormente, se desarrollaron nuevos tratados que han ido mejorando las competencias de los anteriores. Estos tratados fueron los de Maastricht (1992), Ámsterdam (1997) y Lisboa (2007) que entraron en vigor en los años 1993, 1999 y 2009, respectivamente.

Más recientemente, las medidas adoptadas en relación a proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de residuos, así como la reducción de los impactos globales

del uso de los recursos y la mejora de la eficacia de dicho uso se ha desarrollado en la Directiva 2008/98/CE Marco de gestión de residuos. En esta directiva, en su artículo 3 se definen por primera vez una serie de términos, tales como: residuo, gestión de residuos, recogida, prevención, valorización, eliminación y subproducto. Además, en su artículo 4 se establece una jerarquía en cuanto al orden de prioridades en la legislación y política sobre la prevención y gestión de residuos, de acuerdo al siguiente esquema (Figura 1.1):



Figura 1.1. Jerarquía de residuos

En este contexto, el punto referente a la valorización de residuos es el que se va desarrollar con detalle en el transcurso de esta tesis, entendiendo como valorización según esta directiva: *“Cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otro material que de otro modo se habría 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”*.

Finalmente, indicar que esta jerarquía de residuos propuesta transforma el modelo económico por completo y afecta a toda la sociedad, desde las administraciones públicas, a los ciudadanos, pasando por los sectores empresariales. Por tanto, es necesaria una concienciación por parte de todos los colectivos que fomenten el

cambio desde una economía lineal a una economía circular, tal y como se muestra en la Figura 1.2.

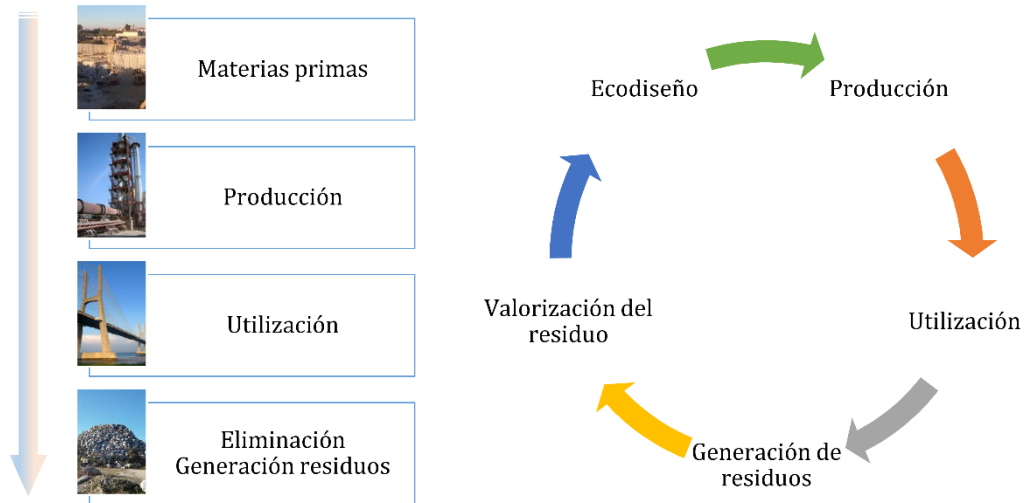


Figura 1.2. Economía lineal y circular

1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DEL CEMENTO

La utilización de conglomerantes y cementos se remonta a la época egipcia, griega y romana. Así, en la época del antiguo Egipto se conocía ya el yeso como material conglomerante, en concreto el yeso hemihidratado obtenido de la cocción de yeso a 120°C aproximadamente fue empleado como material de unión de bloques en la construcción de la pirámide de Kheops (2600 a. C.) (Mingarro 1996). Otro ejemplo, se encuentra en el templo de Amón en Karnak (2000 a. C.), en cual se puede observar la utilización de anhidrita (yeso sobrecocido a temperaturas aproximadas de 300°C) en las juntas de los bloques de piedra, mientras que en los revestimientos que servía de soporte a las decoraciones se observa el empleo de yeso.

La civilización griega, es la primera en utilizar morteros de cal, conocidos como morteros helénicos que generalmente estaban formados por conglomerantes a base de cal, yeso y áridos (fundamentalmente polvo de mármol) en la construcción de muros, como por ejemplo en las viviendas de Délos y Théra (Mingarro 1996). En esta

época, también se empiezan a utilizar morteros a base de cal-arena y polvo volcánico (tierra de Santorín), como por ejemplo en los estucos de la ornamentación del Hephaïstéion de Atenas. Estos morteros tenían la ventaja de ser más resistentes y estables al agua (Alejandre 2002). En ausencia de estas rocas volcánicas ha sido observado el empleo de productos triturados con tejas o ladrillo cerámico (Mingarro 1996).

En la época romana fundamentalmente durante los últimos siglos de la República se siguió empleando los morteros de cal, habiéndose mejorado el proceso de fabricación de cal, así como las técnicas de puesta en práctica de los morteros (Alejandre 2002). Es en el tratado de Arquitectura de Vitrubio, publicado un siglo a. C., donde se puede encontrar por primera vez la composición de un mortero romano de cal, estando formado éste por una unidad de cal y tres unidades de arena o dos unidades de cal y cinco de arena dependiendo de la calidad de la arena (Mingarro 1996). Sin embargo, el gran avance de los romanos fue el empleo del mortero concrecionado u *Opus Caemencitium*, el cual se confeccionaba a partir de cal y una piedra volcánica de Pozzuoli, así como árido, de modo que se obtenían materiales con propiedades hidráulicas, esto es, capaces de endurecer incluso bajo el agua (Mingarro 1996). Esta técnica es la empleada en el Panteón de Roma (27 años a. C.). Adicionalmente, se cree que en esta época comienza el uso de aditivos como la albúmina y caseína, así como urea y aceites.

Después de la época romana, comienza el declive en la calidad de los morteros empleados en las diferentes construcciones que continua hasta la edad media. Se cree que durante el periodo comprendido entre los siglos IX al XI, el arte de la calcinación de la caliza fue casi completamente perdido, de manera que se obtenía cal mal quemada y sin la adición de tejas. A partir del siglo XII se vuelve a mejorar la calidad de los materiales, obteniéndose nuevamente cal bien calcinada y es después del siglo XIV cuando se encuentran morteros de buena calidad, en los cuales, por ejemplo, se observa un lavado de la arena para evitar contaminaciones con polvo y

arcilla. En el siguiente siglo, el XVII, es cuando se encuentran nuevamente referencias sobre el uso de puzolanas en morteros (Hewlett 1998).

Sin embargo, no es hasta el año 1756 (siglo XVIII) cuando se producen grandes avances en el conocimiento del cemento. En este año, el ingeniero John Smeaton durante la reconstrucción por el fuego del faro de Eddystone en Inglaterra, descubrió que los mejores resultados constructivos se obtenían cuando se empleaba dos medidas de cal apagada con una de puzolana (terras alemanas”), ambas bien mezcladas con la mínima cantidad de agua y que los resultados dependían a su vez de la caliza empleada en la obtención de la cal, siendo éstos mejores cuando la roca caliza contenía grandes cantidades de material arcilloso (Hewlett 1998).

Fue en el año 1798, gracias a James Parker, en el cual se empezó a utilizar el término cemento romano, que se obtenía de la calcinación de piedra caliza arcillosa y que en su contacto con el agua endurecía rápidamente presentando propiedades hidráulicas, convirtiéndolo de este modo en idóneo para las construcciones en contacto con el agua (Hewlett 1998).

El primer padre del cemento como actualmente se conoce fue J.L. Vicat, quien reportó las primeras pautas en la fabricación de cemento por vía húmeda a partir de mezclas calizas y arcillas dosificadas en proporciones convenientes y molidas conjuntamente (Fernández Cánovas 2007).

En el año 1838, fue Joseph Aspdin quien obtuvo la primera patente de un material pulverulento que, amasado con agua y con arena, se endurecía generando un conglomerado de aspecto similar a la piedra natural de Portland situada al sur de Inglaterra y que recibió el nombre de cemento portland. En su patente viene a decir que la piedra calcárea calcinada se mezcla con una determinada cantidad de arcilla, amasada con agua. Luego la pasta se deja secar, se trocea y se calienta en un horno hasta que se haya desarrollado todo el ácido carbónico; después se reduce a polvo y ya está preparado para el uso (en la patente solo se nombran los ingredientes básicos, sin entrar en detalles sobre el proceso de fabricación) (Bustillo 2008). No

obstante, este cemento fue más parecido a una caliza hidráulica que a lo que conocemos hoy en día como cemento portland, ya que no se alcanzaban las temperaturas de calcinación necesarias para producir la completa sinterización de las materias primas. Posteriormente sus hijos continuaron con la mejora del proceso de fabricación del cemento.

Finalmente, fue Isaac Johnson quien en 1845 logra conseguir temperaturas suficientemente altas para clinkerizar la mezcla de arcilla y caliza empleada como materia prima en la fabricación del prototipo de cemento portland. A partir de este momento, el cemento se empieza a fabricar en diversas fábricas de Europa, aunque todavía con producciones muy modestas, y a utilizar como conglomerante en el hormigón, sustituyendo a la entonces clásica cal.

No es hasta principios del siglo XX, cuando entre otros factores, el descubrimiento del horno rotatorio para la calcinación y el molino con forma de tubo para la trituración, se empieza a fabricar cemento ya de forma industrial y a popularizarse el empleo del hormigón como material de construcción.

1.3. CEMENTO PORTLAND: COMPOSICIÓN Y FABRICACIÓN

1.3.1. Composición

El cemento portland se puede definir como un conglomerante hidráulico, esto es, un material inorgánico finamente molido que, cuando es amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en función de una serie de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua de acuerdo a norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c).

El cemento portland se obtiene de la molienda conjunta del clínker y un regulador de fraguado, generalmente el yeso o sulfato cálcico dihidratado, siendo el clínker el componente mayoritario. Adicionalmente, al cemento se le pueden incluir una serie de adiciones que vienen reguladas en la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c).

El clínker a su vez está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferrito aluminatos cálcicos que se obtienen por cocción a altas temperaturas (1450-1500°C) de una mezcla homogénea y debidamente dosificada de calizas y arcillas denominada crudo. Concretamente, la Tabla 1.1 muestra la composición mineralógica de un clínker portland.

Tabla 1.1. Fases mineralógicas que componen en clínker del cemento portland

Nombre	Composición	Fórmula abreviada	Proporción en el clínker (%)
Silicato tricálcico o alita	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	50-70
Silicato bicálcico o belita	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	15-25
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5-15
Ferrito-aluminato tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5-15

En la misma, se puede observar que las fases mayoritarias del clínker son silicatos cálcicos (> 65%). El silicato tricálcico o C_3S es el componente fundamental del clínker, el cual puede presentarse en diferentes formas polimórficas, en función de la incorporación de otros óxidos como son el Al_2O_3 y MgO . El siguiente componente mayoritario es el silicato bicálcico o C_2S que puede encontrarse en las formas polimórficas α , α' , β o γ , encontrándose en el clínker como $\beta\text{-C}_2\text{S}$ debido a la incorporación de otros iones como K^+ , Mg^{2+} o Al^{3+} y siendo indeseable en el clínker la formación del $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ al no presentar propiedades hidráulicas (Taylor 1997).

Respecto a la fase del aluminato tricálcico o C_3A , indicar que se puede presentar en tres formas polimórficas, cubica, ortorrómbica y monoclinica. En general, el C_3A de los clínkeres industriales puede incorporar hasta alrededor de un 2% de SiO_2 , de un 3-4% de Fe_2O_3 y también puede incorporar Na_2O . El porcentaje de este último influye en la estructura polimórfica estabilizada, así entre aproximadamente un 0-2,4% de Na_2O se estabiliza el polimorfo cúbico, entre 2,4-3,7% una mezcla de cúbico y

ortorrómbico, entre 3,7-4,6 ortorrómbico y finalmente entre 4,6 y 5,7% monoclinico (Vázquez et al. 1976).

Finalmente, la fase ferrito-aluminato cálcico forma parte de una disolución solida de composición variable y fórmula general: $C_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, donde x puede variar desde 0 a 0,7, encontrándose en el clínker generalmente la fase ferrito-aluminato tetracálcico, C_4AF (correspondiente a un $x = 0,5$) (Taylor 1997).

1.3.2. Fabricación del cemento

La fabricación industrial del cemento es una actividad industrial que está formada, principalmente, por tres etapas (Figura 1.3):

- a) Extracción, dosificación y molienda de las materias primas
- b) Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización
- c) Molienda y mezcla del clínker con el yeso y las adiciones.



Figura 1.3. Proceso de fabricación del cemento

1.3.2.1. Extracción, molienda y dosificación de las materias primas

El proceso de fabricación comienza con la extracción de las materias primas principales, generalmente calizas y arcillas. Las rocas calizas son las que aportan principalmente el CaO al crudo mediante la calcinación de los carbonatos que las forman, pudiendo contener pequeñas impurezas de MgO , P_2O_5 , etc. En cambio, las arcillas son las que aportan contenidos variables de SiO_2 (55-60%), Al_2O_3 (5-10%) y Fe_2O_3 (5-10%), pudiendo contener también otras impurezas.

Ambos materiales (calizas y arcillas) se extraen de canteras lo más próximas a la fábrica de cemento, con el fin de abaratar costes. La extracción de las calizas se realiza por voladura con explosivos debido a su dureza. Posteriormente, el material disgregado se transporta por camiones u otro medio de transporte. En cambio, las arcillas se suelen extraer con la pala u otros medios mecánicos, al tratarse de materiales no muy endurecidos frecuentemente (Bustillo 2008).

La molienda de las materias primas (calizas y arcillas fundamentalmente) que se van a mezclar para obtener el crudo constituye la etapa previa a la dosificación y homogeneización del mismo. La finalidad de la molienda es reducir el tamaño de partículas de los materiales hasta un tamaño adecuado que permita que las reacciones químicas que tienen lugar durante la cocción del crudo en el horno sean óptimas. Este es un proceso complejo, en el cual cada fábrica o compañía tiene sus parámetros a la hora de diseñar los sistemas de molienda, por lo que es imposible establecer una sistemática general para el proceso. Sin embargo, como regla general, se puede establecer que, una primera etapa consiste en el uso de machacadoras de mandíbula o trituradoras de cono para reducir el tamaño inicial de las materias en la propia cantera generalmente. Después, si es necesario, se puede introducir el material en otros equipos que ofrecen una mayor reducción del tamaño, como son los molinos de impacto.

La siguiente fase dentro de esta primera etapa, es la dosificación, pre-homogeneización y molienda del crudo que se va a alimentar al horno. El objetivo de la dosificación, es determinar las proporciones de las materias primas que hay que aportar para dar al crudo que se va a cocer y obtener de este modo la composición química y mineralógica deseada. Para dosificar las materias primas se utilizan un conjunto de módulos que relacionan los contenidos de los cuatro óxidos fundamentales, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , los cuales son los componentes fundamentales del crudo de cemento (Sorrentino 2008). Los límites aproximados

entre los que oscila la composición expresada en óxidos de un crudo se observan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2.Composición de un crudo de cemento expresada en óxidos

Componente	Contenido (%)
SiO ₂	17 - 25
CaO	60 - 67
Al ₂ O ₃	3 - 8
Fe ₂ O ₃	0,5 - 6
K ₂ O+NaO	0,5 - 1,5
MgO	<4
SO ₃	<2,5
TiO ₂	<0,5
Mn ₂ O ₃	<0,5

Actualmente, el proceso de dosificación en sí, está totalmente automatizado, siendo las básculas de dosificación las que aportan las cantidades necesarias (calizas y arcillas) para la correcta composición final del crudo (Bustillo 2008).

Posteriormente, antes de la cocción del crudo se debe realizar una operación previa de pre-homogeneización, bien de la caliza, de la arcilla o de ambos conjuntamente. En los dos primeros casos, se realiza antes de la dosificación, mientras que la última opción se realiza posteriormente a la dosificación y antes de la entrada al horno. La pre-homogeneización de las calizas y arcillas por separado tiene por objetivo ofrecer una composición técnicamente constante a la dosificación.

La formación de lechos de mezcla, como pre-homogeneización, se suele practicar a lo largo de un eje longitudinal, mientras que el vaciado se efectúa transversalmente. Cuando no hay espacio suficiente, se procede a formar pilas en forma circular. Por último, la recogida de los materiales apilados se realiza con rascadores o norias de

cangilones, practicándose, por lo general, de modo frontal, por rebanadas. Cada una de estas rebanadas corresponde, cualitativamente, al promedio del lecho de mezcla.

La última etapa antes de la cocción del crudo es otra molienda con molinos de bolas o de rodillos verticales, así como un secado del crudo. Generalmente, es deseado un tamaño de partícula no superior a las doscientas micras (Fernández Cánovas 2007).

1.3.2.2. Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización.

El proceso de cocción del crudo obtenido en la etapa de extracción, dosificación y molienda descrita anteriormente, se hace en un horno rotatorio ligeramente inclinado con una pendiente que va entre el 2 y el 5% y que está formado por un tubo cilíndrico de acero revestido interiormente de material refractario cuya longitud puede alcanzar los 150 m y cuyo diámetro puede sobrepasar los 4,5 m. En la zona más alta del horno se introduce el crudo de forma continua y en la parte más baja se localiza el mechero o quemador que se alimenta con carbón pulverizado con fuel-oíl. También en la parte inferior se encuentra la boca de descarga al enfriador.

La entrada del crudo se puede realizar por diferentes vías, existiendo cuatro:

- i) Proceso por *vía húmeda*: las materias primas se preparan mediante molienda conjunta de las mismas con agua, resultando una pasta con contenido de agua de un 30-40% que es alimentada por el extremo más elevado del horno de clínker (Benhelal et al. 2013).
- ii) Proceso por *vía semi-húmeda*: la pasta de crudo y agua se escurre en filtros de prensa, posteriormente las tortas del filtro son extruidas en forma de gránulos con un contenido de humedad entre un 16% y un 21%, los cuales se alimentan a un precalentador de parillas antes de la entrada al horno rotatorio (Sanjuán and Chinchón 2014).
- iii) Proceso por *vía semi-seca*: el material que se alimenta al horno rotatorio son "*pellets*" o gránulos con un 10-12% de humedad que son depositados en un precalentador de parrilla móvil a través del cual se hacen circular gases

calientes provenientes del horno de manera que cuando el material alcanza la entrada del horno, el agua se ha evaporado y la cocción ha comenzado o se alimenta directamente al horno.

- iv) Proceso por *vía seca* es el que predomina actualmente dentro de la industria cementera. La materia prima es introducida en el horno en forma seca y pulverulenta, presentando una humedad entre 0,5-1,0%. En este último proceso, el crudo no entra directamente al horno, sino que previamente el crudo pasa por una torre de ciclones ubicada en el extremo de entrada a la entrada del horno rotatorio. Esta torre consiste en una serie de intercambiadores de calor, generalmente cuatro, en los que el crudo se encuentra en contracorriente con los gases que salen del horno.

Las reacciones de clinkerización comienzan en la torre de ciclones. Así, en el primer ciclón, el crudo se encuentra con los gases que van casi fríos entre 400 y 200°C, en el segundo entre 600 y 400°C, en el tercero entre 800 y 600°C y en el cuarto entre 1050 y 900°C. Durante el calentamiento en los ciclones se produce la pérdida de agua libre en el primero, la eliminación de parte del agua combinada en las arcillas en el segundo y en el cuarto se produce parte de la calcinación de la caliza. Al aumentar la temperatura entre 1200°C y 1300°C, ya en el horno rotatorio, se produce la reacción entre la cal y la sílice para formar C_2S (Engin and Ari 2005). Posteriormente hacia 1280°C, la cal se combina con la alúmina y el óxido de hierro para formar C_3A y C_4AF (Mintus et al. 2006). A partir de 1338°C los dos compuestos anteriores funde junto con una fracción de C_2S y CaO para dar lugar a una masa de consistencia líquida denominada como fase intersticial, la cual permite alcanzar temperaturas adecuadas para la formación de C_3S . Finalmente, entre 1400-1450°C, una parte del C_2S generado previamente reacciona con la cal restante para producir el C_3S .

El clíinker que se descarga de forma continua del horno rotatorio hacia el enfriador que puede ser de satélites, de parrilla o rotatorio. El enfriamiento del clíinker debe ser lo suficientemente rápido desde temperaturas alrededor de los 1400-1450°C hasta 100°C, que impidan, por ejemplo, que el MgO procedente del carbonato que

impurifica las materias primas (calizas), cristalice en forma de periclusa. Además, un enfriamiento muy rápido provoca que gran parte de la fase líquida formada durante la clinkerización solidifique en estado vítreo. Finalmente, el clínker pasa a un silo-hangar donde termina de enfriarse y se almacena (Fernández Cánovas 2007).

El clínker consiste en nódulos esféricos de diámetro comprendido entre 5 y 25 mm. Este clínker tienen una composición química media expresada en óxidos (ver Tabla 1.3) caracterizada por estar constituida mayoritariamente por CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, así como otros óxidos en menores proporción.

Tabla 1.3. Composición química expresa en óxidos del clínker (Bustillo 2008)

Componente	Proporción en el clínker (%)
SiO ₂	21,5
CaO	66,6
Al ₂ O ₃	5,2
Fe ₂ O ₃	2,8
MgO	1,0
K ₂ O	0,6
N ₂ O	0,2
SO ₃	1,0
Pérdida al fuego (LOI)	1,5
Otros	Hasta 100

1.3.2.3. Molienda y mezcla del clínker con el yeso y las adiciones

El proceso de fabricación de cemento termina con la molienda conjunta de clínker y el yeso (sulfato cálcico dihidratado, CaSO₄·H₂O) como regulador de fraguado. La proporción de yeso a utilizar depende del contenido en C₃A del clínker y suele comprender porcentajes entre 3 y 5%.

Adicionalmente, a estos dos componentes fundamentales (clínker y yeso) se pueden añadir otros compuestos minerales denominados *adiciones*. Estas adiciones pueden ser puzolanas naturales, cenizas volantes, humo de sílice, escorias de horno alto, esquistos y caliza, con el fin de conseguir cementos con características especiales, así como mejorar el balance energético del proceso de fabricación del cemento.

A su vez, pueden añadirse a la molienda, algunos aditivos, que son productos en pequeñas dosis, inferiores al 1% en peso y que pueden eventualmente facilitar el proceso de molienda del clínker como los coadyuvantes por ejemplo o para mejorar las propiedades de los cementos. Estos aditivos no deben causar la corrosión de las armaduras ni perjudicar las propiedades del cemento ni de los morteros y hormigones con él fabricados.

Este proceso de molienda se realiza con molinos de rodillos cilíndricos de bolas. En esta etapa se debe controlar muy bien la temperatura que se alcanza en la molienda, debiendo ser ésta inferior a 70°C, puesto que a temperaturas superiores se produce la deshidratación de yeso en hemidrato (sulfato cálcico hemihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$).

El cemento una vez molido se transporta a silos donde se enfría y se almacena correctamente, protegiéndole de la humedad y CO_2 que pueden afectar a sus prestaciones finales. Finalmente, el cemento se suministra a granel o ensacado.

1.4. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LA INDUSTRIA CEMENTERA Y POSIBLES SOLUCIONES

En 2015, la producción mundial de cemento portland se ha estimado en 4,6 billones de toneladas, concentrándose la misma principalmente en China ($\approx 51\%$) e India ($\approx 22\%$). A nivel europeo, esta cifra se situó en torno a las 167,2 millones de toneladas, destacando como principales países Alemania, España, Francia, Italia y Reino Unido (CEMBUREAU 2017). A nivel nacional, indicar que la producción de cemento gris en

el 2015 alcanzó la cifra de 14,26 millones de toneladas, lo que supuso un aumento del 2,1% respecto al 2014 (Agrupación de fabricante de cemento de España 2016).

Como consecuencia del enorme incremento de la producción de cemento a nivel global las emisiones de CO₂ están creciendo muy rápidamente. Así, las emisiones de CO₂ en la fabricación de cemento en el año 1990 fueron de 576 millones de toneladas, triplicándose casi esta cantidad en el año 2006 donde se llegó a alcanzar los 1,88 billones de toneladas. Esta tendencia continuará, sino se llevan a cabo diversas acciones que la mitiguen, estimándose que las emisiones de CO₂ para el año 2050 alcancen el valor de 2,34 billones de toneladas (Benhelal et al. 2013).

El CO₂ emitido durante la producción de cemento procede de la combustión de combustibles fósiles (alrededor del 40% del total de las emisiones), un 10% es el resultado del transporte de materias primas y la energía eléctrica consumida en las instalaciones y el resto (casi un 50%) es el liberado durante la descomposición del CaCO₃ y MgCO₃ (Benhelal et al. 2013).

Además de las elevadas emisiones de CO₂ generadas en la industria cementera, que corresponden a un 5% de las emisiones globales (Gartner and Hirao 2015), la industria cementera se caracteriza por conllevar paralelamente: i) un elevado consumo energético y ii) un elevado consumo de recursos naturales. Estos aspectos contribuyen en un mayor o menor grado al cambio climático existente en las últimas décadas.

En aras de mitigar estos efectos nocivos, la Asociación Europea de Fabricantes de Cemento publicó en el año 2013 el documento "*The role of cement in the 2050 low carbon economy*" (The European Cement Association 2013) en el que se recogen las principales actuaciones que la industria cementera puede desarrollar con el objetivo de caminar hacia una economía baja en carbono. Este documento se encuentra en consonancia con el actual contexto de economía circular, así como los acuerdos alcanzados en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP23) celebrada el pasado noviembre de 2017 en Bonn (Alemania), en

el que se reafirmó el compromiso de limitar el incremento de la temperatura global por debajo de 2°C respecto a los niveles preindustriales, lo que supone una reducción de la huella de carbono del 32% en 2050 en comparación con las emisiones del año 1990. Adicionalmente, en este acuerdo, se insta a los países firmantes a ser más ambiciosos a la hora de promover esfuerzos adicionales que hagan posible que el calentamiento global no supere los 1,5°C.

En este contexto, como respuesta al cambio climático, el papel de la industria cementera se plantea desde varias líneas de actuación (ver Figura 1.4): i) mejora de eficiencia de los recursos; ii) incremento de la eficiencia energética; y iii) otras que corresponden con desarrollo de hormigones sostenibles.

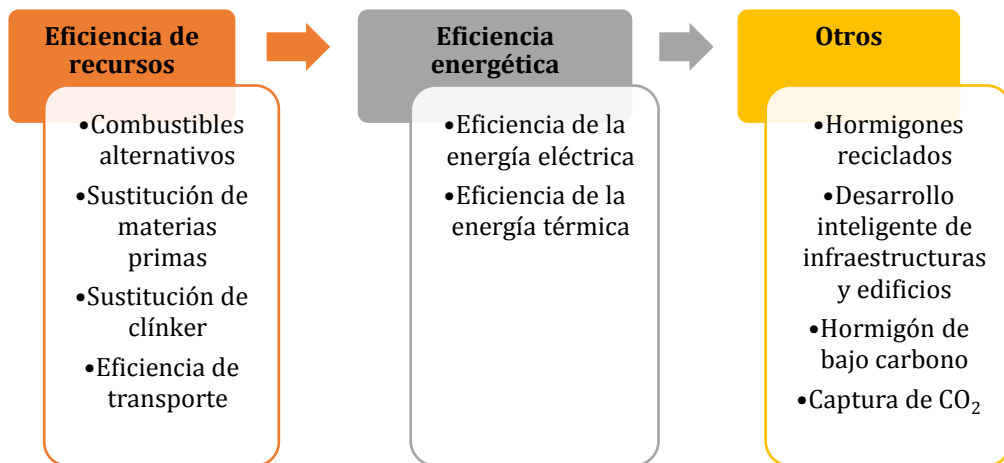


Figura 1.4. Líneas de actuación para implantar una economía de bajo carbono
(The European Cement Association 2013)

Respecto a la *eficiencia de los recursos*, destacar que este sector desde hace décadas, es uno de los grandes recicladores de la economía en cuanto a volumen de residuos procedentes de otras actividades industriales utilizados en el diseño de nuevos cementos sustituyendo parte del clínker por cenizas volantes y escorias de horno alto, tal y como se pone de manifiesto en la Figura 1.5. En la misma, se observa que el consumo de materias primas alternativas llegó a máximos históricos en el año 2005, habiendo un descenso de los mismo como consecuencia de la crisis económica

experimentada en el sector de la construcción (Sanjuán 2016). En el año 2015, la utilización de estas nuevas materias primas se sitúa en un 5,3% en peso del total de materias primas empleada en la fabricación del cemento (Agrupación de fabricantes de cemento de España 2017).

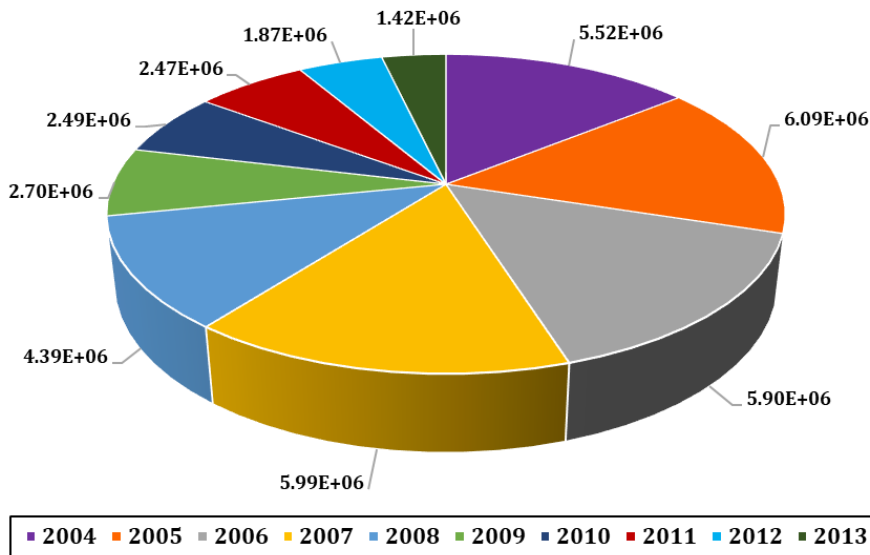


Figura 1.5. Evolución de la sustitución de clínker en la industria cementera española (toneladas) (Sanjuán 2016)

Otra línea de actuación es el empleo de residuos como materia prima alternativa en la fabricación del crudo de cemento. Existen trabajos en los que se ha empleado las escorias de horno alto como materia prima alternativa, siendo posible reducir en un 29% la cantidad de caliza extraída en cantera por tonelada de clínker, así como evitar el depósito de estos residuos en vertederos y reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera en 149 kg de CO₂/t clínker. A su vez, esta disminución de la cantidad de caliza necesaria para la fabricación de clínker lleva asociada una reducción de la energía en torno a 130-150 kcal/kg clínker en el proceso térmico de la calcinación de la caliza (García 2010). Otros posibles materiales como fuente alternativa de

materias primas son las escorias de acero (Tsakiridis et al. 2008) o las escorias de cobre (Medina et al. 2006).

En esta misma línea, la industria cementera ha visto una oportunidad en la conversión de residuos en combustibles alternativos disminuyendo el consumo de combustibles fósiles. Adicionalmente, destacar que con esta actuación se reduce el volumen de residuos enviados a vertedero y las emisiones de CO₂. La Figura 1.6 muestra que los principales combustibles fósiles empleados en Europa son los plásticos y los neumáticos fuera de uso, suponiendo aproximadamente un 55% del total. Actualmente, indicar que en los últimos años la utilización de biomasa por el sector cementero está experimentando un crecimiento exponencial. En 2015, la industria cementera ha utilizado más de 763.000 toneladas de combustibles recuperados, cantidad que equivale a más de 361.000 toneladas de petróleo, un 21,5% de la energía consumida por los hornos de clínker

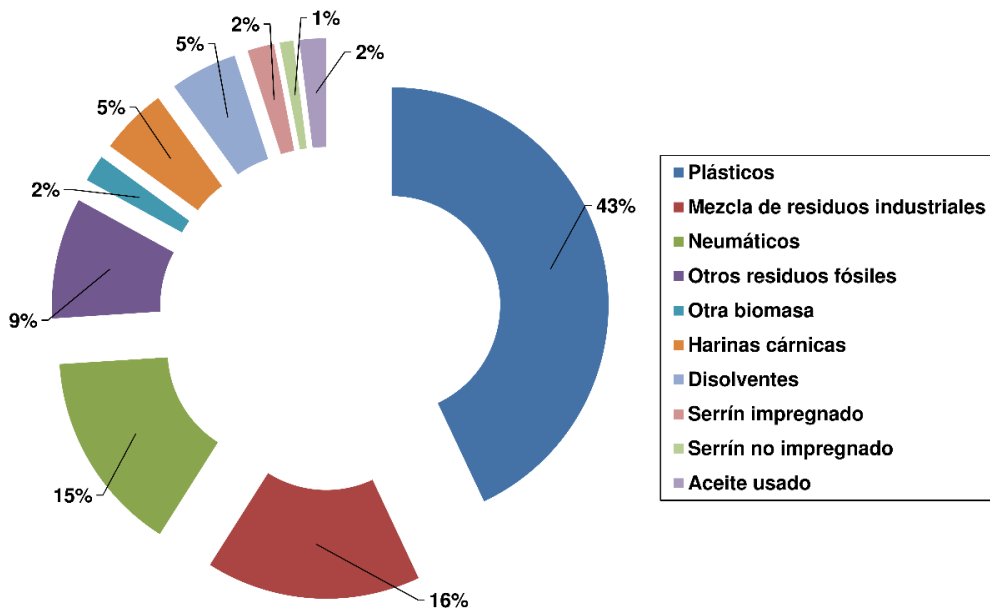


Figura 1.6. Utilización de combustibles fósiles en Europa en el año 2014 (Agrupación de fabricante de cemento de España 2016).

Finalmente indicar, que para el año 2050 se estima que el 40% de la energía necesaria en el horno va a proceder de fuentes tradicionales como el carbón (30%) y el PETCOKE (10%), mientras que el 60% restante procederá de combustibles alternativos (incluyendo un 40% originario de biomasa). Esta mezcla de combustibles se traducirá en una reducción de las emisiones de CO₂ en un 27% (Supino et al. 2016).

En cuanto a la *eficiencia energética*, señalar que solamente se puede actuar sobre el 40% de las emisiones de CO₂ que proceden de los combustibles necesarios para el proceso de clinkerización. En esta vertiente, la industria cementera ha optado por sustituir hornos por otros energéticamente más eficientes permitiendo alcanzar en el año 2020 y 2050, 3350 y 3200 MJ/t clínker respectivamente (Agrupación de fabricantes de cemento de España 2016). Otra de las mejoras que ha realizado la industria cementera para mejorar la eficiencia energética es el reemplazo del proceso por vía húmeda en la fabricación de cemento por el de vía seca, de modo que es posible salvar casi un 50% de la energía requerida y reducir un 20% las emisiones de CO₂ (Benhelal et al. 2013).

Las ventajas de la utilización de residuos en las plantas cementeras son: i) evitar el depósito de residuos en vertederos; ii) recuperar la energía que contienen dichos residuos aprovechando su poder calorífico; y iii) reducir las emisiones de gases de efecto invernadero al sustituir combustibles fósiles por materiales que hubieran sido incinerados o depositados en vertederos.

Finalmente, gracias a la aplicación de las medias indicadas anteriormente, la industria cementera ha reducido las emisiones de CO₂ por tonelada de cemento desde 719 kg en 1990 a 660 kg en 2010. Asimismo, la implementación de las mismas permitirá pasar de las 170 Mton CO₂ en 1990 a 34 Mton CO₂ en el año 2050 (The European Cement Association 2013).

1.5. UTILIZACIÓN DE LAS ADICIONES COMO SOLUCIÓN MEDIOAMBIENTAL

1.5.1. Antecedentes históricos de las adiciones

Las adiciones naturales como tobas volcánicas (trass), zeolita, pumicita o piedra pómez, etc., fueron utilizadas desde la antigüedad por los egipcios, griegos y romanos como se ha descrito anteriormente en el punto de antecedentes históricos del cemento.

En cambio, las adiciones artificiales como la escoria granulada de horno alto, ceniza volante, humo de sílice, etc. surgen a principios del siglo XX como una solución tecnológica para obtener cementos con mejores prestaciones, tales como cementos con bajo calor de hidratación o de altas resistencias iniciales, cementos más resistentes frente a agentes agresivos, etc. Asimismo, la incorporación estas adiciones persigue reducir el coste de la fabricación del cemento y la búsqueda de cementos más respetuosos con el medio ambiente, siendo estos el motivo principal en el actual contexto de economía circular.

La producción de esta tipología de cementos fue importante en Europa y Japón, incluso antes de la segunda Guerra Mundial, debido a la poca capacidad de producción de los hornos de cemento, sumada a la escasez y al elevado precio del combustible. En los años 60, en algunos países comenzó a disminuir el empleo de estos cementos con adiciones debido a los avances tecnológicos en el sector que permitía construir hornos de mayor capacidad para la producción de clínker. Sin embargo, la crisis energética de los años 70 impulsó nuevamente la elaboración de cementos con adiciones. Una muestra de ello fue el empleo en Estados Unidos de escoria granulada de horno alto como reemplazo parcial del clínker Portland a partir del año 1975 (Spellman 1982).

Finalmente, indicar que, en la década del 2000, aproximadamente un 25% en peso medio del cemento correspondía a las adiciones y a los reguladores del fraguado del

clínker en los cementos de la Unión Europea, al mismo tiempo que los cementos con adiciones representaron más del 70% del cemento consumido en la UE (Argiz 2016).

1.5.2. Normalización de las adiciones y clasificación de los cementos comunes

Las diferentes adiciones existentes están recogidas en la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c) (ver Tabla 1.4). La Tabla 1.4 muestra la composición química de las adiciones, observándose que los óxidos mayoritarios son SiO_2 , CaO y Al_2O_3 .

Tabla 1.4. Composición química de las adiciones normalizadas (Sanjuán 2014)

Componente (%peso)	Escoria de horno alto	Puzolana natural	Ceniza volante silíceas	Esquistos calcinados
SiO_2	30-39	45-89	35-53	12-51
Al_2O_3	9-18	3-20	21-30	5-16
TiO_2	0,3-1,4	-	0,7-1,5	-
P_2O_5	0,1-0,4	-	0,1-0,8	-
Fe_2O_3	0,1-1,0	1,-10	6-12	6-7
Mn_2O_3	0,2-3,0	-	0,1-0,4	-
CaO	33-48	2-9	0,5-10	18-60
MgO	2-13	1-5	2-5	1-4
Na_2O	0,2-1,2	1-7	0,4-2,0	1-2
K_2O	0,4-1,3	1-11	1,0-5,0	1-2
SO_3	0,0-0,2	0,0-0,8	0,3-1,5	5-10

Por otro lado, indicar que estas adiciones pueden incorporarse ellas solas al cemento en diferentes porcentajes o mezclarse en diferentes porcentajes para conformar los 27 cementos comunes existentes en el mercado europeo. Estos cementos se muestran en la Tabla 1.5 y se definen a continuación:

- **CEM I:** Constituidos por al menos el 95 % de clínker.

- **CEM II:** Con un contenido de adiciones entre el 6% y 20% o entre el 21% y el 35 %, para todas las adiciones excepto para el humo de sílice que sólo se permite entre el 6 y 10%, encontrándose el cemento portland con escoria, cemento portland con humo de sílice, cemento portland con puzolana, cemento portland con ceniza volante, cemento portland con esquistos calcinados y cemento portland con caliza.

Dentro de este grupo también se encuentra el cemento portland compuesto en el que se pueden mezclas todas las adiciones en dos rangos de porcentaje (12-20% y 21-35%).

Tabla 1.5. Clasificación de los 27 cementos comunes de acuerdo a la norma UNE EN 197-1

Tipo	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa)										Constituyentes minoritarios			
			K	S	D	Puzolana		Ceniza volante			T	Caliza				
						P	Q	V	W	L		LL				
CEM I	Cemento portland	CEM I	95 - 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5	
CEM II	Cemento portland con escoria	CEM II/ A-S	80 - 94	6 - 20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5	
		CEM II/ B-S	65 - 79	21 - 35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5	
	Cemento portland con humo de sílice	CEM II/ A-D	90 - 94	-	6 - 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5	
	Cemento portland con puzolana		CEM II/ A-P	80 - 94	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ B-P	65 - 79	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ A-Q	80 - 94	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ B-Q	65 - 79	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
	Cemento portland con ceniza volante		CEM II/ A-V	80 - 94	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ B-V	65 - 79	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ A-W	80 - 94	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ B-W	65 - 79	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	0 - 5
	Cemento portland con esquistos calcinados		CEM II/ A-T	80 - 94	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ B-T	65 - 79	-	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	0 - 5
	Cemento portland con caliza		CEM II/ A-L	80 - 94	-	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ B-L	65 - 79	-	-	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	0 - 5
			CEM II/ A-LL	80 - 94	-	-	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	0 - 5
		CEM II/ B-LL	65 - 79	-	-	-	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	0 - 5	
Cemento portland compuesto		CEM III/ A-M	80 - 94	<-----6 - 20----->										0 - 5		
		CEM III/ B-M	65 - 79	<-----21 - 35----->										0 - 5		
CEM III	Cemento con escorias de horno alto	CEM III/A	35 - 64	36 - 65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5	
		CEM III/B	20 - 34	66 - 80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5	
		CEM III/C	5 - 19	81 - 95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5	
CEM IV	Cemento puzolánico	CEM IV/A	65 - 89	<-----11 - 35----->										0 - 5		
		CEM IV/B	45 - 64	<-----36 - 55----->										0 - 5		
CEM V	Cemento compuesto	CEM V/A	40 - 64	18 - 30	<-----18 - 30----->										0 - 5	
		CEM V/B	20 - 38	31 - 50	<-----31 - 50----->										0 - 5	

Nota. - K: clínker; S: escoria de horno alto; D: humo de sílice; P: puzolana natural; Q: puzolana calcinada; V: ceniza volante sílice; W: ceniza volante calcárea; T: esquivo calcinado; L: caliza con carbono orgánico total <0,50%; y LL: caliza con carbono orgánico total <0,20%.

- **CEM III:** Cementos con un contenido escoria de horno alto entre 36% y 65%, entre 66% y 80% o entre 81% y 95%.
- **CEM IV:** Cementos puzolánicos con un contenido de humo de sílice, cenizas volantes o puzolanas entre el 11% y 35% o entre 36% y 55%.

- **CEM V:** Cementos compuestos constituidos por una mezcla de las diferentes adiciones (puzolana natural y calcinada y ceniza volante silíceas) entre el 18% y 30% o entre 31% y el 49%, y un porcentaje fijo de escoria de horno alto (18-30% o 31-49%).

Asimismo, dentro de esta normativa se encuentran recogidos los cementos comunes de bajo calor de hidratación, que son aquellos que no superan el valor de calor desprendido de 270 J/g a los 7 días o 41 horas, en función del método de ensayo. Estos cementos, se identifican adicionalmente con la designación LH.

Otros tipos de cementos, no presentes en la Tabla 1.5, son los cementos con características especiales, entre los que se encuentran:

- **Cementos comunes resistentes a los sulfatos:** designados como SR y definidos en la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c), que se agrupan en tres grupos principales:
 - **Cemento portland resistente a los sulfatos**
 - **CEM I-SR 0:** con un contenido de C_3A en el clínker = 0%
 - **CEM I-SR 3:** con un contenido de C_3A en el clínker $\leq 3\%$
 - **CEM I-SR 5:** con un contenido de C_3A en el clínker $\leq 5\%$
 - **Cemento de horno alto resistente a los sulfatos**
 - **CEM III/B - SR:** cemento con escoria de horno alto entre 66-80%, sin requisito de contenido de C_3A
 - **CEM III/C - SR:** cemento con escoria de horno alto entre 81-95%, sin requisito de contenido de C_3A
 - **Cemento puzolánico resistente a los sulfatos**
 - **CEM IV/A - SR:** cemento puzolánico con un contenido de C_3A en el clínker $\leq 9\%$

- **CEM IV/B - SR:** cemento puzolánico con un contenido de C_3A en el clínker $\leq 9\%$
- **Cementos resistentes al agua de mar:** designados como MR y definidos en las normas UNE 80303-2 (AENOR 2017a). Estos cementos deben contener entre el 5% y el 10% de C_3A y entre el 22% y el 25 % de $C_3A + C_4AF$, dependiendo del tipo de cemento.
- **Cementos especiales de muy bajo calor de hidratación:** designados como VLH y definidos en la norma UNE EN 14216 (AENOR 2015) que deben desarrollar un calor de hidratación ≤ 220 J/g a los 7 días o 41 horas en función de método de ensayo.
- **Cementos blancos:** designados como BL y definidos la norma UNE 80305 (AENOR 2012c). Son aquellos tipos y subtipos de los cementos comunes especificados en la norma UNE EN 197-1, que deben cumplir la característica adicional de blancura ($L^* \leq 85,0$), donde L es el valor de luminosidad según la escala CIELAB. Adicionalmente, estas tipologías de cementos se caracterizan por presentar bajos contenidos de Fe_2O_3 en su composición.

Finalmente, destacar que este conglomerante puede ser clasificado por otros criterios, tales como:

- Resistencia a compresión que presentan estos cementos a los 7 y 28 días después del fraguado, expresada en MPa: 32,5; 42,5 y 52,5.
- Resistencia inicial: normal (N), alta resistencia inicial (R) o lenta (L), siendo esta última solo aplicable a los CEM III de acuerdo la norma UNE EN 197-1, tal y como se observa en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Requisitos mecánicos de los cementos comunes establecidos en la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c)

Clase de resistencia	Resistencia a compresión (MPa)			
	Resistencia inicial		Resistencia nominal	
	2 días	7 días	28 días	
32.5 L ^a	-	> 12,0	≥32,5	≤52,5
32.5 N	-	≥ 16,0		
32.5 R	≥ 10,0	-		
42.5 L ^a	-	≥ 16,0	≥42,5	≤62,5
42.5 N	≥ 10,0	-		
42.5 R	≥ 20,0	-		
52.5 L ^a	≥ 10,0	-	≥52,5	-
52.5 N	≥ 20,0	-		
52.5 R	≥ 30,0	-		
Nota. - ^a : clase de resistencia definida sólo para los cementos CEM III				

1.5.3. Características de las adiciones normalizadas

Tradicionalmente se han distinguido tres comportamientos para las adiciones, mostrándose a continuación:

- a) **Puzolánico:** aquellos materiales compuestos generalmente por sílice y alúmina que por sí solos no poseen valor cementante cuando son amasados con agua. Sin embargo, finamente molidos y en presencia de agua reaccionan con la portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, originada por la hidratación de los silicatos presentes en el clínker dando lugar a compuestos con propiedades cementantes (Hewlett 1998). Las adiciones normalizadas que presentan un comportamiento puzolánico son: humo de sílice, puzolanas naturales y calcinadas, cenizas volantes.

- b) **Hidráulico:** son aquellos que presentan propiedades conglomerantes cuando son amasados con agua. Entre éstos, destacan las escorias de horno alto, las cuales poseen actividad hidráulica latente muy lenta.
- c) **Inerte:** en este grupo se encuentran las calizas, que, aunque son consideradas inertes no se comportan en realidad como tales, sino que tienen cierta reactividad las cuales finamente molidas se comportan como filler, acelerando las reacciones de hidratación, particularmente la del C_3S (Calleja 1983).

No obstante, en ocasiones se describe un comportamiento mixto para algunas adiciones. Esto es, adiciones que muestran tanto un comportamiento puzolánico como hidráulico, como es el caso del esquisto calcinado.

Las puzolanas tradicionalmente se han clasificado en dos grandes grupos (Sanjuán 2010) (Hewlett 1998):

- **Puzolanas naturales:** son aquellas que no requieren ningún tratamiento salvo la molienda para presentar sus propiedades. Estas a su vez se pueden clasificar nuevamente en función de su origen:
 - i. Volcánico: tobas, zeolitas o puzolanas
 - ii. No volcánico: rocas opalinas o tierras de diatomeas
 - iii. Mixto: gaize
- **Puzolanas artificiales:** son aquellas que proceden de la modificación química o estructural de materiales que originariamente no tienen o poseen débiles propiedades puzolánicas. Clasificadas como:
 - i. Puzolanas naturales (bauxitas) tratadas térmicamente para alcanzar las propiedades puzolánicas
 - ii. Subproductos industriales (humo de sílice o cenizas volantes)
 - iii. Materiales no normalizados (lodos de papel calcinados, caña de azúcar calcinada, cenizas de cáscara de arroz, etc.)

1.6. VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES COMO POSIBLES ADICIONES EN EL CEMENTO

En el apartado anterior se han mostrado las adiciones procedentes de la actividad industrial que se encuentran actualmente recogidas en la normativa. Este hecho, ha permitido que el empleo de las mismas en la fabricación de cementos haya incrementado en la última década, contribuyendo, simultáneamente, a reducir el consumo de materias primas y emisiones de CO₂ (véase apartados 1.4. y 1.5).

En este sentido, la Figura 1.7 muestra la evolución del consumo de cemento en Europa por tipos desde el año 2000 hasta el año 2012, observándose claramente el descenso de la utilización del cemento portland común sin adiciones, CEM I (Argiz 2016).

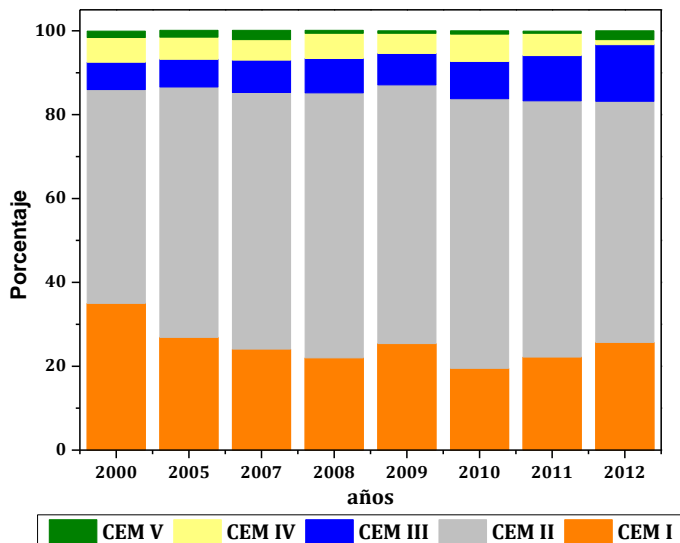


Figura 1.7. Consumo de cemento por tipos en Europa

En este contexto, existen algunos autores (Schneider et al. 2011) que muestran ciertas reservas en cuanto a la disponibilidad de los sub-productos industriales (humo de sílice, escorias y cenizas volantes) como adiciones, pudiendo no llegar a satisfacer las necesidades del crecimiento de la demanda de cemento con adiciones

(ver Figura 1.7). Por ello, en los últimos años se están desarrollando diversas investigaciones enfocadas a la búsqueda de nuevos materiales o residuos con propiedades puzolánicas que puedan en un futuro ser recogidas en normas nacionales o internacionales tras un exhaustivo control.

En la Tabla 1.7 se recogen la aplicación de los residuos y subproductos industriales diferentes a los recogidos en la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c) y RC-16 (Ministerio de la Presidencia 2016), así como el nivel de utilización actual de los mismos. Adicionalmente, se indican aquellas aplicaciones que se encuentran en fase de estudio y obteniendo en su mayoría resultados satisfactorios que permiten ser optimistas a la hora de poder conseguir: i) una adecuada gestión de estos residuos; y ii) nuevas materias primas.

Finalmente, indicar que los niveles más altos de reciclados se corresponden con los residuos que se encuentran cubiertos por una reglamentación nacional, de ahí la gran importancia para incentivar el reciclaje de desarrollar, en base a los trabajos de investigación que se están realizando, una normativa que fije los requisitos que ha de cumplir el residuo para una aplicación segura del mismo.

A continuación, se muestran algunos de los resultados más relevantes de las investigaciones focalizadas en el empleo de adiciones no normalizadas como sustituto parcial de cemento.

Una de las adiciones no recogidas en la norma europea EN 197-1 son los lodos de papel. Estos lodos están fundamentalmente constituidos mineralógicamente por calcita y caolinita, además de talco y otros filosilicatos, que cuando son sometidos a un tratamiento térmico controlado conducen a la formación de metacaolín procedente de la caolinita. Este producto presenta una actividad puzolánica alta, de manera que cuando se preparan cementos con un 20% de lodo calcinado de papel se obtienen resultados muy satisfactorios (Frías et al. 2008a) (García et al. 2008).

Otra de las adiciones estudiadas son las escorias silico-manganesas. Estas escorias son de naturaleza silico-cálcica con un contenido de MnO de aproximadamente un

10%, están constituidas mineralógicamente por diferentes silicatos cristalinos, principalmente la akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) presenta una actividad puzolánica intermedia entre el humo de sílice y las cenizas volantes. El comportamiento mecánico de cementos que incorporan este tipo de adición hasta un 15% son bastante buenos, obteniéndose únicamente una ligera disminución a corta edad (Frías et al. 2005).

Los catalizadores gastados de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) son otros residuos que pueden ser incorporados como adición al cemento. Estos catalizadores que están compuestos principalmente de sílice y alúmina presentan actividad puzolánica y un buen comportamiento mecánico de los morteros con cementos que incorporan esta adición (de Lomas et al. 2007) (Paya et al. 2009; Soriano et al. 2016).

Finalmente, se encuentran los residuos de naturaleza cerámica que pueden presentar dos orígenes principalmente: i) industria cerámica (Medina et al. 2016b) (Sánchez de Rojas et al. 2006); y ii) residuos de construcción y demolición (Asensio et al. 2016). Estos residuos se caracterizan por presentar una buena actividad puzolánica, observándose que la incorporación parcial de los mismos como sustitutos parciales del cemento (<30% en peso) permite obtener nuevos cementos con buenas prestaciones mecánicas y durables.

Tabla 1.7. Aplicaciones de los residuos industriales en el ámbito del sector de la construcción (Fuente propia y Catálogo actualizado de Residuos – CEDEX)

RESIDUO		ÁRIDOS PARA HORMIGONES	ADICIÓN AL HORMIGÓN	MORTERO	ÁRIDO LIGERO	CEMENTO	MATERIAL CERÁMICO
Escorias de acería de horno de arco eléctrico	Negra	☼		☼		☼	
	Blanca					☼	
Residuos construcción y demolición		▲		☼		☼	
Neumáticos fuera de uso (NFU)		☼				▲	
Residuos de incineradoras urbanas	Cenizas de hogar	☼			☼		☼
	Cenizas volantes		☼			☼	
Lodos de depuradoras	Lodos		☼				☼
	Cenizas de incineración		☼	☼			☼
Escoria de Cobre						☼	
Catalizadores gastados de craqueo catalítico (FCC)						☼	
Lodos de papel						☼	
Escorias Silicio Manganesas						☼	
Residuos de naturaleza cerámica		☼			☼	☼	
Residuos agroforestales		☼		☼		☼	
Residuos sector ornamental	Mármol	☼		☼		☼	☼
	Granito	☼		☼		☼	☼
	Pizarra			☼		☼	☼
Nota. - ▲ Utilización reducida, pero con posibilidades reales ☼ Se han hecho o se están realizando la experimentación oportuna en laboratorio							

1.7. LAS ROCAS ORNAMENTALES EN LA CONSTRUCCIÓN

1.7.1. El sector de la roca ornamental y su problemática medioambiental

La industria de la piedra ornamental constituye uno de los principales sectores industriales a nivel internacional, así como en muchos países de la Unión Europea, especialmente en Grecia, Italia y España (Galetakis and Soutana 2016). La producción mundial de piedra en el año 2012 ha alcanzado la cifra de 125 Mt en 2012, siendo destinados principalmente para solados, pavimentos, aplacados, monumentos funerarios y estatuas (ver Figura 1.8). Esta producción se concentra especialmente en 27 países, destacando como principal productor China, seguido de Turquía, India, Irán, Italia, Grecia y España. Indicar que los 5 primeros países concentran el 72% de la producción mundial de roca ornamental.

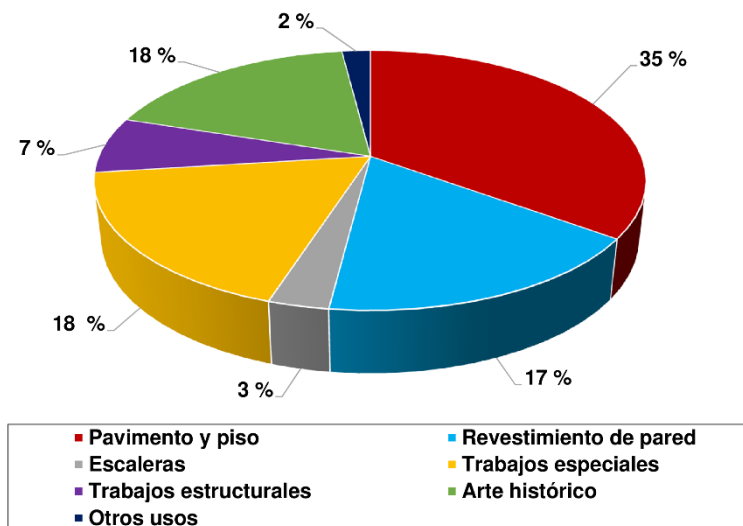


Figura 1.8. Aplicaciones de la roca ornamental

La producción y el consumo de roca ornamental en la Unión Europea se ha visto frenada en los últimos años debido a la crisis económica por la que ha atravesado el sector de la construcción, pero las perspectivas de futuro son favorables, debido a

que el sector a nivel mundial crece, situándose esta tasa de crecimiento en un 7% aproximadamente (Marchán et al. 2017).

Durante el proceso de elaboración de la piedra ornamental (corte – pulido – producto final) se genera un volumen importante de residuos, estimándose que representan aproximadamente un 58% de la producción final. La Figura 1.9 muestra un esquema de los residuos generados en el proceso de obtención de las rocas ornamentales, así como la proporción de estos. En la misma, se observa que los residuos pueden ser clasificados según su estado físico y tamaño de partícula en lodos y residuos sólidos, constituyendo el primero de ellos entre un 20-30% de la producción final (Careddu et al. 2013).

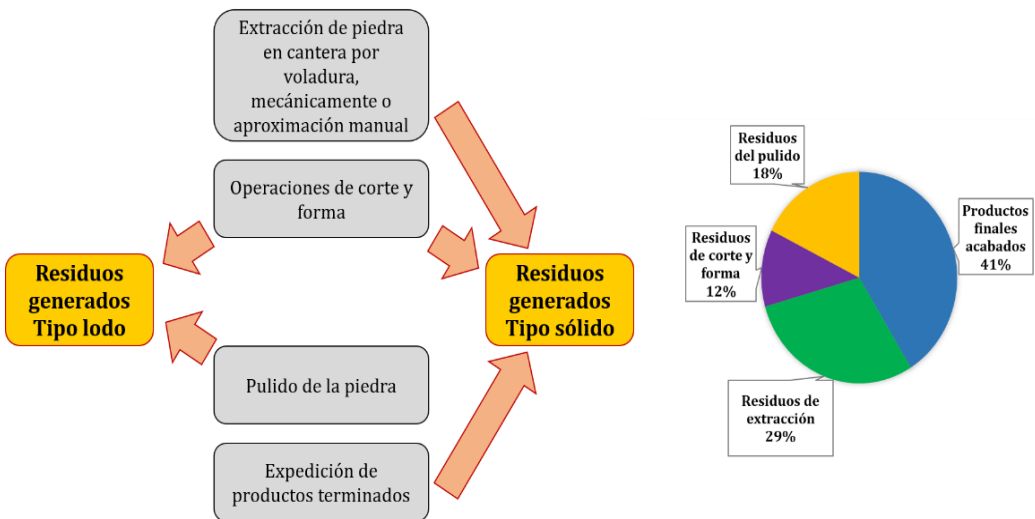


Figura 1.9. Residuos generados en el sector ornamental

Estos residuos pueden ser catalogados dentro de la Lista Europea de Residuos (LER) con el código LER 01 04 13 Residuos del corte y serrado de piedra distintos de los mencionados en el código 01 04 07, y son considerados residuos de carácter no peligroso. Asimismo, señalar que el Real Decreto 777/2012 especifica que los residuos indicados anteriormente podrán ser clasificados como inertes, siempre y cuando, cumplan las siguientes características:

- Residuos de grano fino producidos por corte y aserrado de piedra natural, que pueden ser sólidos (secos o húmedos), semisólidos o en forma de pulpa formada por una suspensión de sólidos en agua.
- Residuos extractivos gruesos formados por fragmentos de rocas no aptos para su posterior procesamiento, venta o utilización.

La generación de estos residuos constituye una problemática en las sociedades modernas, debido al gran impacto medioambiental que generan sobre (Rana et al. 2016) (Medina et al. 2017a):

- El paisaje (ver Figura 1.10).
- Las propiedades permeables del suelo, impidiendo la percolación de agua a los extractos inferiores, recuperación acuíferos, etc.; así como en el desarrollo de la vegetación.
- La salud humana debido a que las partículas finas se caracterizan por presentar un pequeño porcentaje de sílice cristalina, que cuando son inhaladas pueden provocar enfermedades pulmonares de distinta gravedad.



Figura 1.10. Impacto ambiental de los residuos sobre el paisaje

1.7.2. Las rocas ornamentales en España

La industria extractiva tiene un papel estratégico como suministrador al resto de la industria de muchas de las materias primas básicas para las sociedades modernas,

de tal forma que las posibles dificultades en el suministro de estas materias primas minerales pueden afectar al funcionamiento de la actividad industrial.

La producción de esta industria en el ámbito nacional alcanzó en el año 2015 una cifra de negocio de 2965 M€. Esta producción se puede dividir en 5 subsectores, ordenados de mayor a menor importancia de la siguiente forma: minerales industriales (27%), producción en cantera (27%), minerales metálicos (24%), rocas ornamentales (14%) y productos energéticos (8%).

Bajo la denominación de piedra natural o roca ornamental se engloban aquellas rocas que, una vez extraídas y tras un proceso de elaboración, son aptas para ser utilizadas en distintas aplicaciones (ver apartado 1.7.1), conservando íntegramente su composición, textura y propiedades físico – químicas.

Las rocas ornamentales de mayor interés comercial y económico son aquellas que por sus características estéticas, físico – mecánicas y aptitud para el pulido, representan la materia prima que ha dado lugar al desarrollo de la llamada Industria de la Piedra Natural (Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas Noviembre 2015). En este marco, a nivel nacional el sector de la roca ornamental está constituido principalmente por caliza, pizarra, mármol, granito y otras (arenisca, cuarcita, etc.), situándose su producción en 6320 millones de toneladas en el año 2015.

La Figura 1.11 muestra la evolución de las rocas ornamentales en España en el periodo 2007-2015, poniéndose de relieve en los últimos años que la producción de caliza y pizarra representa aproximadamente el 60% de la producción total. En cuanto al 40% restante, un 34% se encuentra repartido a partes iguales por el sector del granito y del mármol y el otro 6% por otras rocas.

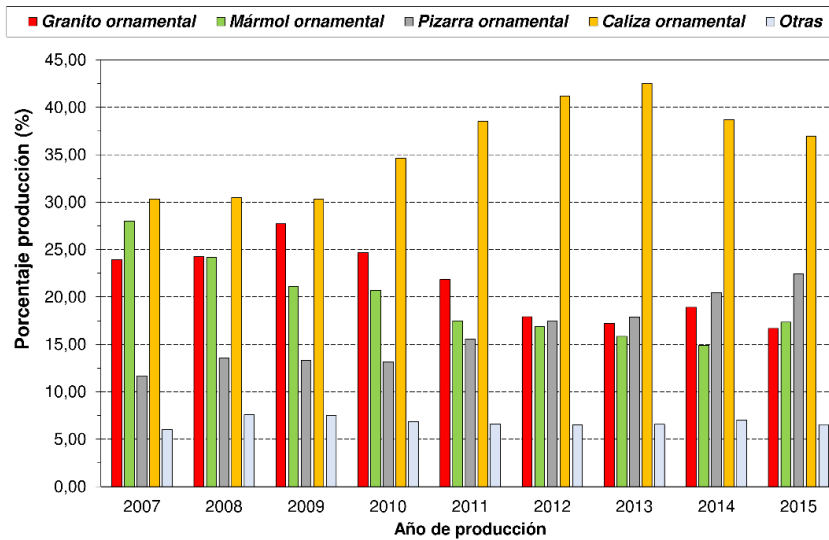


Figura 1.11. Evolución del porcentaje de producción del sector ornamental en el periodo 2007-2015

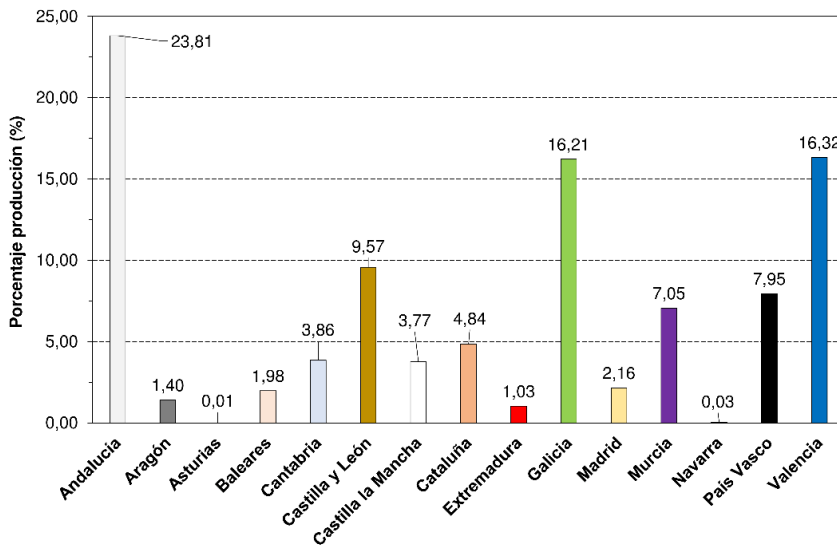


Figura 1.12. Distribución geográfica de producción rocas ornamentales en el año 2015

En España, esta extracción de rocas ornamentales se encuentra repartida geográficamente en la península ibérica, observándose en la Figura 1.12 que en el

año 2015 esta producción se encuentra localizada mayoritariamente ($\approx 65\%$) en Andalucía, Valencia, Galicia y Castilla y León. El 35% restante, se encuentra repartido por el resto de comunidades autónomas, destacando entre ellas el País Vasco y Murcia.

1.7.3. La industria del granito

1.7.3.1. El sector del granito

España fue el sexto productor de granito del mundo en el año 2014, por detrás de países como China, Brasil, India, Arabia Saudí e Italia (World Natural Stone Association 2014). Este importante papel que desempeña España a nivel mundial, radica en que en la península ibérica existen grandes masas graníticas ($\approx 25\%$ del territorio nacional) diseminadas por todo el macizo Hespérico, distribuyéndose desde la región extremeña, pasando por Salamanca, Ávila, Zamora, Segovia y Madrid, sin olvidar Cataluña y Galicia (Albarrán et al. 2009).

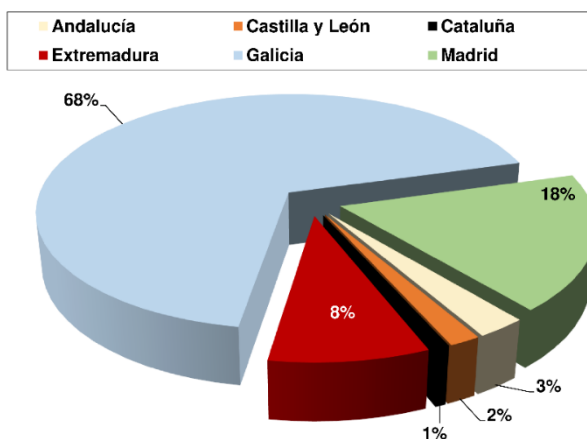


Figura 1.13. Distribución de la producción de granito ornamental por Comunidades de Autónomas en 2015

En este contexto, la producción nacional de granito ornamental ascendió a las 578000 toneladas en el año 2015, encontrándose repartida, tal y como muestra la Figura 1.13, principalmente en Galicia, Madrid y Extremadura (Secretaría Técnica General 2015). Este sector representa más de 676 empleos directos en España, de

los cuales 133 corresponden a la comunidad de Extremadura. En cuanto al número de explotaciones, indicar que hay un total de 86 a nivel nacional de las que 15 se encuentran localizadas dentro de Extremadura (8 en Badajoz y 7 en Cáceres).

1.7.3.2. Proceso productivo

En el último siglo se han producido grandes avances en el proceso de extracción y elaboración de las rocas ornamentales, que han tratado de satisfacer las necesidades del sector y a las características intrínsecas de los productos finales.

El proceso productivo de la industria del granito ornamental está constituido principalmente por tres fases (Figura 1.14): i) extracción; ii) transformación; y iii) comercialización.

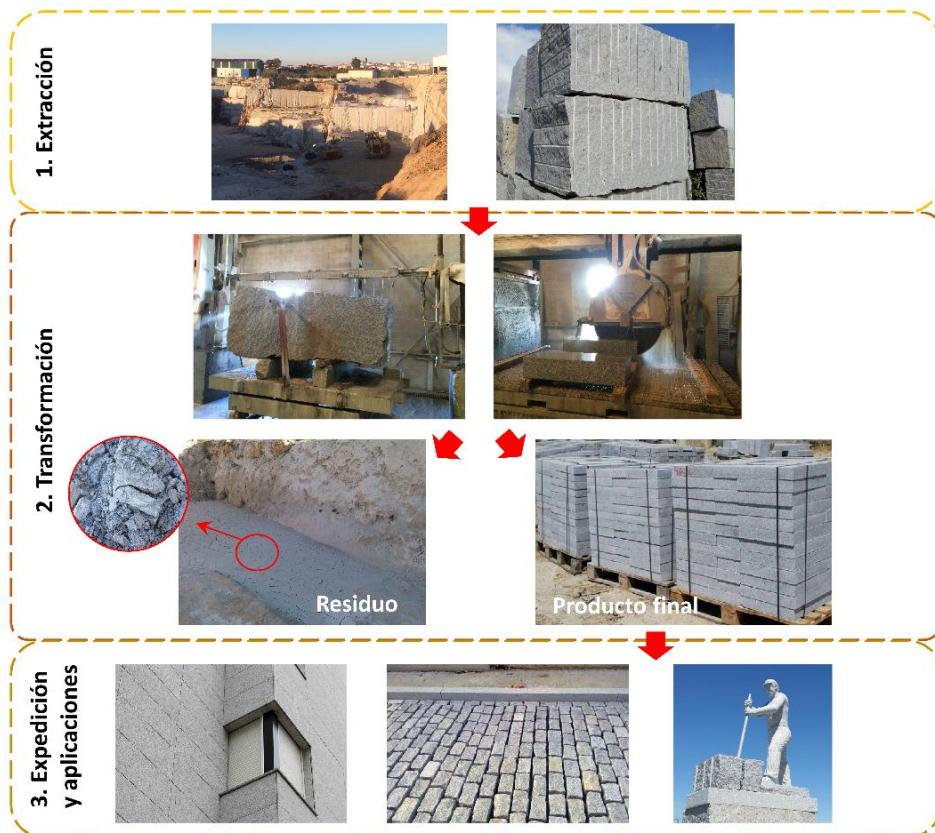


Figura 1.14. Proceso productivo del granito ornamental

1.7.3.2.1. Extracción

El proceso extractivo es el conjunto de actividades llevadas a cabo en la cantera, destinadas a la obtención de material pétreo en condiciones de ser elaborado posteriormente en las plantas transformadoras. Este proceso es una labor minera a cielo abierto (Tejado 2014).

El granito se extrae, siempre que las condiciones lo permitan, en bloques con tamaño comercial regular de aproximadamente 3,0 x 1,5 x 1,5 m lo que supone un peso de unas 20 toneladas (Figura 1.14). Estas dimensiones permiten que: i) puedan ser transportadas por carretera; ii) puedan ser manejadas en telares y máquinas que transformarán estos bloques en piezas u objetos de piedra ornamental.

Para la extracción de los bloques de granito con las dimensiones indicadas anteriormente, primero hay que crear un frente de cantera que requiere habitualmente la realización de grandes voladuras y utilizando máquinas habituales en las actividades extractivas, como las excavadoras con martillo perforador acoplado, retroexcavadoras, perforadores múltiples para barrenar, etc. Los frentes son paredes verticales, de 4 – 6 m de altura y desarrollo longitudinal de 10 – 50 m, cortados en la masa rocosa (Figura 1.14). Una cantera puede disponer de varios frentes situados al mismo nivel en distintas zonas o escalonadamente a modo de bancos extractivos.

Finalmente, una vez abierto el frente de dimensiones adecuadas, el corte de los bloques se puede realizar con distintas técnicas, siendo el más utilizado actualmente el corte con hilo diamantado. Esta técnica, permite cortar la roca a una buena velocidad, sin que se dañe el bloque de piedra y desperdiciando poco material en el corte (Tejado 2014).

1.7.3.2.2. Transformación

Los bloques de granitos obtenidos en la fase anterior, son elaborados mediante distintos procesos de transformación, para obtener los productos de rocas ornamentales que salen posteriormente al mercado.

El material más usual transformado en la fábrica está constituido por bloques escuadrados. El material más usual transformado en la fábrica está constituido por bloques escuadrados, con forma de paralelepípedo regular, extrayéndose de los mismos principalmente tableros laminados de espesor variable y una gran diversidad de tamaños (ver Figura 1.15). De los bloques con geometría irregular pueden utilizarse para obtener materiales de diversa tipología (bordillos, adoquines, etc.).



Figura 1.15. Bloque escuadrado. Proceso de corte

Las principales etapas del ciclo de elaboración de los materiales procedentes de las canteras, son las siguientes (Tejado 2014):

- a) Escuadrado del bloque: este proceso consiste en hacer los bloques procedentes de las canteras, más regulares. A veces se realiza al pie de la cantera para evitar

el transporte de partes inútiles hasta la fábrica. Para ello, se utiliza máquinas de hilo diamantado (ver Figura 1.15).

b) Corte del material: puede llevarse a cabo utilizando diferentes tecnologías, dependiendo para un mismo material del producto final a elaborar. En este contexto, nos podemos encontrar:

- *Corte con hilo diamantado*: la velocidad de corte varía y permite realizar cortes verticales, horizontales y con formas curvilíneas, siempre que se le incorpore un dispositivo de control numérico (ver Figura 1.15). El número de hilos presentes en esta maquinaria puede ser muy variable, yendo desde un único hilo, hasta máquinas con 70 hilos de corte.
- *Corte con cortadoras de disco*: capaces de utilizar diámetros dependiendo del producto final a elaborar (ver Figura 1.16).



Figura 1.16. Corte con cortadoras de disco

c) Tratamientos superficiales: según el uso al que vaya a ser destinada la roca granítica se le aplicarán una serie de operaciones que tiene por objetivo darles las propiedades estéticas deseadas (apariencia, antideslizamiento, brillo, opacidad, etc.). Estos tratamientos influyen enormemente en el aspecto visual del producto, y por este motivo suelen aplicarse principalmente por la cara vista, pero también es importante indicar que estas operaciones pueden modificar sus propiedades físicas (características técnicas) y propiedades durables al alterar la rugosidad o la composición de la superficie de la piedra.

Los principales tratamientos superficiales son (Albarrán et al. 2009):

- *Abujardado*: es el acabado clásico. Se consigue golpeando la piedra con una bujarda, cuya cabeza se compone de dientes de acero de forma piramidal. El golpeteo mecánico y repetitivo de la cabeza o cabezas de la bujarda sobre la piedra crea una superficie afinada, homogénea y con cierta rugosidad al tacto.
 - *Flameado*: este tipo de acabado consiste en la aplicación de una llama a elevada temperatura, más de mil grados, sobre la roca, consiguiendo una vitrificación de la parte expuesta a la llama. El resultado es una superficie de una rugosidad fina, sin alteración del color original, y consiguiendo una alta protección para el granito expuesto en exteriores.
 - *Pulido*: este acabado utiliza maquinaria con abrasivos de tamaño de grano progresivamente decrecientes. Se caracteriza por conseguirse una superficie completamente lisa y brillante, debido al cierre del poro del granito, lo cual lo hace muy resistente a la agresión atmosférica sobre todo el agua.
 - *Apomazado*: este tratamiento es similar al pulido sin alcanzar su brillo característico. Se consiguen superficies planas, lisas mates y sin ninguna marca visible.
- d) Corte a medida: una vez que el tablero presenta el acabado deseado, se procede al corte en piezas del tamaño y forma requerido. Normalmente, el corte se realiza con discos diamantados en distintos tipos de máquinas.
- e) Acabado: para obtener el producto final, en ocasiones es necesario la realización del tratamiento superficial de los cantos, los taladros para alojar los anclajes, etc.

Finalmente, destacar que, en los procesos indicados anteriormente de extracción y transformación, se generan grandes volúmenes de residuos que pueden ser divididos en dos grupos (apartado 1.7.1): i) residuos extractivos gruesos; y ii) lodos de granito constituidos por residuos de grano fino obtenidos en el corte y aserrado del granito y el agua procedente del corte (Figura 1.17). Estos últimos, serán los residuos objeto de valorización en la presente tesis doctoral.

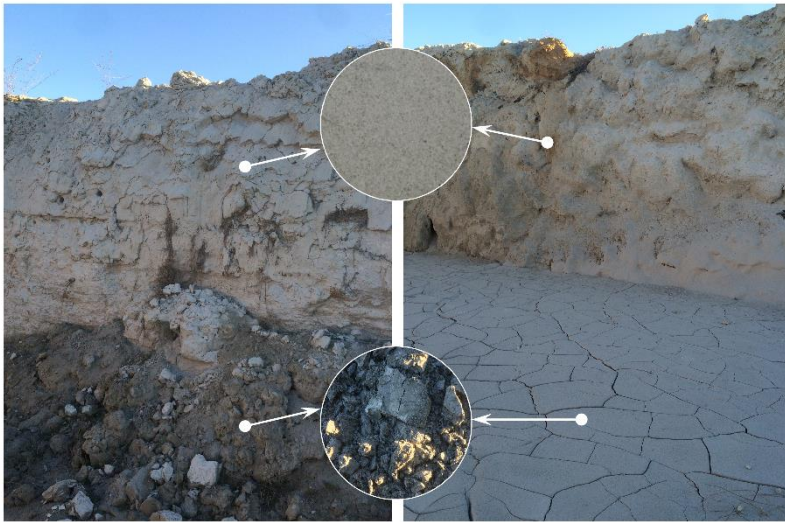


Figura 1.17. Lodos de granito

1.7.3.2.3. Expedición y aplicaciones

El producto final es transportado hasta los centros de venta donde serán posteriormente comercializados. Los usos principales (Figura 1.14) que se dan al granito ornamental, son los siguientes:

- Obras públicas y mobiliario urbano: fabricando una amplia variedad de productos, en cuanto a dimensiones y acabados: adoquines, bordillos, losas, alcorques, albardillas, fuentes, bancos, peldaños, columnas, etc.
- Arte funerario: panteones, mausoleos, tapas y lápidas.
- Elementos arquitectónicos y decorativos: sillares, jambas, dinteles, baldosas, revestimientos de fachadas o aplacados, etc.

Capítulo

2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo principal que se plantea en esta tesis es investigar la viabilidad de utilizar los residuos de grano fino resultantes del proceso de corte y aserrado de la industria del granito ornamental, en la fabricación de nuevos cementos eco-eficientes con un menor contenido en clínker.

Para alcanzar este objetivo se analizarán los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar la situación actual de la gestión de los residuos de la industria extractiva del granito.
2. Caracterización física, química y microestructural del lodo de granito como adición puzolánica.
3. Determinar las propiedades físicas y mecánicas de los nuevos cementos.
4. Estudiar la microestructura de los materiales de base cementos fabricados con estos residuos industriales.
5. Evaluar el comportamiento durable de los nuevos cementos con adiciones.
6. Establecer las recomendaciones óptimas de uso de los nuevos cementos dentro del campo de la ingeniería civil.

Respecto al **primer objetivo**, se analizará la situación actual de la gestión de residuos generados en la industria del granito ornamental, así como los trabajos de investigación que centren su objetivo en la viabilidad de su empleo en el diseño de materiales de base cemento (cemento, morteros y hormigones).

En cuanto al **segundo objetivo**, se determinarán las propiedades químicas, físicas y microestructurales de la nueva adición, verificando que cumple con los requisitos especificados por la norma UNE EN 197-1 para cementos con adiciones activas y comparados con los valores obtenidos en otras adiciones de naturaleza similar.

En relación al **tercer objetivo**, se estudiará la influencia que tiene la incorporación parcial de esta nueva adición en las propiedades físicas, tales como (densidad, tiempo inicial y final de fraguado, demanda de agua y consistencia normal) y en las

propiedades mecánicas de los nuevos cementos, haciendo especial hincapié en los resultados obtenidos en el ensayo a compresión. Adicionalmente, se verificará el cumplimiento de los requisitos físicos, químicos y mecánicos recogidos en la norma UNE EN 197-1 para los cementos tipo II/A y tipo IV/A.

Uno de los aspectos fundamentales, que se recoge en el **cuarto objetivo**, es la realización de un estudio comparativo de la microestructura, debido a la gran importancia que tiene en las distintas propiedades de los cementos, especialmente en aquellas relacionadas con la durabilidad de los mismos.

Este estudio microestructural también comprende un análisis químico y morfológico, de los distintos productos de hidratación resultantes del proceso de hidratación, con el objetivo de detectar iones y/o compuestos lixiviados del lodo de granito que puedan interferir en la cinética de reacción de los nuevos cementos.

En referencia al **quinto objetivo**, se realizará la realización de un estudio sobre la durabilidad de los nuevos cementos con lodo granítico determinando principalmente la reacción álcali – árido, procesos de penetración de agua, cambios dimensionales, resistividad eléctrica, calor de hidratación y resistencia frente a agentes agresivos. Este aspecto es de suma importancia para asegurar un buen comportamiento del mismo a lo largo de su vida útil.

Finalmente, en el **sexto objetivo** se establecerá unas recomendaciones sobre las posibles aplicaciones que pueden tener este tipo de cementos con menor contenido en clínker en el sector de la construcción y edificación.

Capítulo

3

ESTRUCTURA DE LA TESIS

3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La tesis consiste en nueve capítulos, incluyendo los capítulos 1, 2, 3 y 9 correspondientes a la introducción, objetivos, estructura de la tesis y conclusiones generales, respectivamente. Respecto a los otros capítulos que hacen referencia a los resultados y su discusión, se han desarrollado siguiendo la estructura de una publicación, para focalizar la atención en cada una de las características que se señalan a continuación:

- Capítulo 4: trata de caracterizar los lodos de granito procedentes de la actividad extractiva del granito centrandó su estudio en el efecto del tratamiento térmico en su actividad puzolánica, así como las modificaciones morfológicas y microestructurales que experimenta el sistema puzolana/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- Capítulo 5: persigue evaluar el efecto que tiene la incorporación parcial en un 10% y 20% en peso de sustitución de cemento en las propiedades físicas, mecánicas, físicas y microestructurales de los nuevos conglomerante, verificando el cumplimiento de los requisitos exigidos por la normativa vigente.
- Capítulo 6: versa en estudiar el proceso de hidratación de los nuevos cementos con un 20% de lodos de granito, evaluando las interacciones entre la nueva adición y la cinética de hidratación. Para ello, se estudió el proceso de hidratación mediante el empleo de técnicas instrumentales (RMN, DRX y ATD, principalmente), así como las propiedades mecánicas de las pastas de cemento. Finalmente, se evaluó la influencia de cada uno de los factores que intervienen en el comportamiento mecánico mediante un análisis de multivarianza (MANOVA).
- Capítulo 7: trata de estudiar los procesos de difusión de agua, estabilidad de volumen, resistividad eléctrica, reacción álcali - árido y calorimetría de los morteros diseñados con los nuevos cementos que incorporan un 10% y 20% de lodo de granito permitiendo analizar su posible comportamiento a lo largo de su vida útil. Adicionalmente, se realizó un análisis de multivarianza para analizar si

el efecto de los factores (tiempo y porcentaje) sobre las propiedades analizadas era significativo o no.

- Capítulo 8: estudia el comportamiento durable de los cementos con un 10% de lodo de granito cuando se encuentran expuestos al ataque de sulfatos, evaluando las prestaciones mecánicas y las modificaciones microestructurales. Adicionalmente, se llevó a cabo un estudio comparativo con otros cementos que incorporaban en el mismo porcentaje residuos de distinta naturaleza.

Finalmente indicar que se presenta un anexo donde se muestran un listado de todos los trabajos enviados tanto a revistas internacionales indexadas en el JCR, así como las aportaciones a congresos internaciones y nacionales.

**EVOLUCIÓN MINERALÓGICA EN EL
SISTEMA RESIDUO GRANÍTICO/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
INFLUENCIA DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN**

Publicado en Applied Clay Science 135 (2017) 362-371

G. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina

<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.018>

4. EVOLUCIÓN MINERALÓGICA EN EL SISTEMA RESIDUO GRANÍTICO/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. INFLUENCIA DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN

Resumen

El sector ornamental del granito a pesar de las mejoras tecnológicas implementadas en su proceso productivo genera de forma inevitable un volumen de lodo en el proceso final de cortado y pulido del producto final. El presente artículo de investigación trata de analizar, por primera vez, los aspectos científicos de los lodos de granito, centrandó especial atención en su caracterización y actividad puzolánica; así como las modificaciones morfológicas y microestructurales que se producen tanto en el residuo activado térmicamente como en el sistema puzolana / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hasta los 360 días de reacción, evaluando su posible valorización como adición en el diseño de nuevos cementos más respetuosos con el medio ambiente que fomente el concepto de la economía circular. Los resultados obtenidos muestran que la activación térmica no supone una mejora en su actividad puzolánica, siendo ésta a largas edades similar a algunas adiciones como la escoria de cobre y silico-manganesa e inferior al humo de sílice, ceniza volante y otros materiales cerámicos. En cuanto a su microestructura, el sistema residuo de granito/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presenta la formación superficial de geles C-S-H que se caracterizan por mostrar una relación Ca/Si baja (0,6-1,0).

Palabras clave: gestión de residuos, puzolana, mineralogía, productos de hidratación

4.1. INTRODUCCIÓN

La industria de la piedra natural se caracteriza por la extracción y transformación de aquellas rocas existentes en la corteza terrestre. Una vez concluido el proceso de

extracción y elaboración son aptas para ser utilizadas como materiales en el sector de la construcción, elementos de ornamentación, arte funerario o escultórico y objetivos artísticos variados, constituyendo una actividad esencial en la economía de algunos países desarrollados.

En los últimos años, la producción de piedra de las potencias emergentes como China, India y Turquía, junto con el escenario internacional de crisis económica en el sector de la construcción ha provocado que algunos países europeos como Italia y España, con una gran tradición en el sector ornamental y considerados en el ámbito mundial con los más altos estándares de calidad en sus productos, hayan experimentado en el 2014 una recesión de un 5% en su cuota de mercado con respecto al 2011. No obstante, España ha sido el séptimo productor y el sexto exportador de piedra natural del mundo en el año 2014 (Piedra Cluster 2014).

El sector ornamental nacional se destaca por su producción en granito (17,2 % total de la producción de roca ornamental) ocupando el tercer lugar por detrás de la caliza y la pizarra ornamental con un 42,5% y 17,9%, respectivamente en el año 2013 (Secretaría de Estado de Energía 2013). En el proceso industrial llevado a cabo en la industria de la piedra ornamental se generan de forma inevitable dos tipos de residuos: a) residuo sólido generado en el proceso de extracción y despiece de la roca original; y b) lodos producidos en el proceso de transformación (corte y pulido del granito) y que consisten en una mezcla de agua y partículas finas resultantes de este proceso (Galetakis and Soutana 2016).

En el actual contexto de sostenibilidad estos lodos de granito representan una gran problemática para las industrias extractivas de granito, debido a: i) gran volumen de lodos generados (0,1 m³/t de roca procesada); ii) necesidad de búsqueda de lugares apropiados para su almacenamiento temporal y posterior depósito (Mármol et al. 2010); iii) transporte y depósito a vertedero que conlleva unos costes económicos y medioambientales (emisiones CO₂) importantes; iv) impacto negativo medioambiental que puede provocar un depósito incontrolado como la pérdida de calidad del agua, disminución de la actividad fotosintética de la vegetación ...; y v)

riesgo para la salud humana derivado del pequeño tamaño de partícula que pueden estar en suspensión en el aire (Torres et al. 2009).

En la última década han sido diferentes autores los que han tratado de investigar la viabilidad de valorizar estos residuos graníticos dentro del sector de la construcción, sector que se caracteriza por tener la capacidad de absorber un gran volumen de residuos y una gama muy amplia de productos. Dentro de estas investigaciones destacan aquellos trabajos que centran su esfuerzo en estudiar su aplicabilidad en la fabricación de productos cerámicos, tales como vitrificados cerámicos, baldosas, azulejos y tejas (Acchar et al. 2006a; Ayangade et al. 2004; Hernández-Crespo and Rincon 2001; Hernández - Crespo et al. 2004; Hojamberdiev et al. 2011; Pelino et al. 1997; Rincon et al. 2002; Romero et al. 2003; Simakín et al. 2001). En todos ellos los autores observan que la incorporación parcial de los lodos como materia prima permite obtener productos con buenas prestaciones físicas, estéticas y mecánicas.

Por otro lado, existen más recientemente otros trabajos que analizan la posibilidad de valorizar estos residuos graníticos como sustitutos parciales de los áridos finos (Ho et al. 2002; Ilangovana et al. 2008; Safiuddin et al. 2007; Vijayalakshmi et al. 2013) o del cemento (Abd Elmoaty 2013; Bacarji et al. 2013; Li et al. 2013) en la fabricación de materiales de bases cemento o como pigmento en el diseño de nuevos morteros (Mármol et al. 2010). En todos ellos, se observa que la sustitución parcial por debajo de un 15% y 5% en peso de árido fino y cemento respectivamente permite obtener hormigones con prestaciones mecánicas y durables adecuadas. En la actualidad, existe una laguna científica que evalúe la posible aplicabilidad de los lodos como adición activa en el diseño de nuevos cementos más respetuosos con el medio ambiente y que fomenten la implementación del concepto de economía circular.

En esta línea ha existido por parte de la comunidad investigadora un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevas adiciones industriales (Sáez del Bosque et al. 2013; Sáez del Bosque et al. 2014a; Sáez del Bosque et al. 2014b) y de valorizar residuos de

naturaleza cerámica (Medina et al. 2013a; Medina et al. 2016c), agroforestal (Frías et al. 2011; Nakanishi et al. 2014) y de otras actividades industriales (Frías et al. 2012a; Frías et al. 2008b) que puedan incorporarse en distintos porcentajes en la fabricación de cementos que requieran menores cantidades de energía, disminuyan las emisiones de CO₂ y el volumen de materias primas naturales.

En el presente trabajo de investigación se investiga la influencia que tiene la temperatura de calcinación en el comportamiento de los lodos de granito desde un punto de vista composicional, estructural, puzolánico y mineralógico, así como la identificación y evolución de las fases hidratadas en el sistema residuo granito/Ca(OH)₂. Para ello, se utilizan diferentes técnicas instrumentales como difracción de rayos X, infrarrojos, análisis termodiferencial – termogravimétrico y microscopia electrónica de barrido.

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. Materiales

El residuo granítico empleado en el presente trabajo de investigación procede del serrín obtenido durante el corte del granito empleado como piedra ornamental para su posterior comercialización. Este residuo, una vez recogido de la industria granítica fue secado en el laboratorio durante 24 h a 100 °C hasta peso constante, eliminando la humedad presente en el mismo.

4.2.2. Metodología y técnicas de caracterización

La actividad puzolánica del residuo cerámico de sanitarios fue determinada mediante un método acelerado químico que consiste en poner 1 g del material objeto de estudio en contacto con 75 ml de una disolución saturada de hidróxido cálcico (17,68 mM/L) a 40 °C durante 1, 7, 14, 28, 90, 180 y 360 días. Para cada edad estudiada, la solución fue filtrada a vacío en un embudo Büchner. La concentración de iones Ca (expresado como óxido de calcio o cal fijada) fue determinada en el filtrado mediante una valoración de acuerdo a la norma UNE EN

196-5 (AENOR 2011a) con ligeras modificaciones. Al final de cada periodo, la concentración de iones CaO en la disolución se cuantifica, obteniéndose la cantidad de cal fijada por diferencia entre la concentración en la disolución saturada de hidróxido cálcico (17,68 mM/l) y la cantidad de CaO en la disolución en contacto con la muestra (puzolana). El residuo sólido fue analizado a través de DRX, FT-IR, ATD/TG y SEM.

La composición química del residuo de granito fue determinada por fluorescencia de rayos X. Los análisis fueron realizados sobre pastillas de polvo prensadas utilizando un espectrómetro Bruker S8 TIGER DRX y el software SPECTRA plus QUANT EXPRESS.

La composición mineralógica del residuo y del sistema residuo/hidróxido cálcico fue estudiada por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance con un tubo de rayos X con radiación CuK $\alpha_{1,2}$ de 1,54 Å, detector Lynxeye que lleva una rendija antiscatter de 3 mm y un filtro de Ni K-beta (0,5%). El registro se realizó en el intervalo de 2 θ comprendido entre 5° y 60°.

Los espectros de FT-IR se realizaron en pastillas con un espectrómetro Nicolet 6700FT-IR operando en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹. Las pastillas fueron preparadas mezclando 1 mg de muestra en 300 mg de KBr.

Los análisis de ATD, TG y DTG se llevaron a cabo con un equipo de análisis térmico simultáneo, TA Instruments SDTQ600. Las muestras fueron calentadas desde 20 °C hasta 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de aire seco.

En los análisis de microscopía electrónica (SEM) las muestras son fijadas a un portamuestras metálico mediante una lámina biadhesiva de grafito, cuya superficie fue posteriormente metalizada con carbón para garantizar la conductividad y evitar que se enmascare alguna de las señales de la muestra.

La distribución de tamaño de partícula fue analizada usando el espectrómetro de difracción por rayo láser Sympatec Helos 12LA.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Caracterización del residuo procedente de la industria del granito

El residuo procedente de la industria del granito se caracteriza por presentar un 69,6 % en peso de SiO₂, fase mayoritaria, seguido por un 15,0 % en peso de Al₂O₃ y otros óxidos que están entre un 1,5 – 4,0 % en peso (ver Tabla 4.1). Entre los elementos minoritarios presentes en el residuo se encuentra fundamentalmente el Cl y el Zn. Respecto al contenido de sílice reactiva, determinado por la norma UNE 80225 (AENOR 2012a), se obtuvo un valor de 22,4% en peso, siendo este valor ligeramente inferior al 25% en peso exigido por la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c) para los materiales puzolánicos.

Tabla 4.1. Composición química del residuo procedente de la industria del granito obtenida por FRX

Componentes mayoritarios (% peso)		Componentes minoritarios (ppm)	
SiO ₂	69,64	Zr	21
Al ₂ O ₃	15,00	Y	-
Fe ₂ O ₃	2,52	Sr	27
MgO	1,60	Cu	19
CaO	2,36	Ni	9
Na ₂ O	3,59	Co	8
K ₂ O	4,04	Ba	-
SO ₃	-	Cr	37
P ₂ O ₅	0,17	V	1
TiO ₂	0,51	Zn	195
MnO	0,04	Pb	22
LOI	0,52	Cl	284,00
<i>Nota. - LOI: Pérdida al fuego a 1000 °C</i>			

La composición química de residuo granítico utilizado en el presente trabajo de investigación es similar a la obtenida previamente por otros autores (Mármol et al. 2010) (Ramos et al. 2013) (Li et al. 2013) (Torres et al. 2009) (Kartini et al. 2014) (Bacarji et al. 2013) (Abukersh and Fairfield 2011) para residuos de granito de distinta localización geográfica (Portugal, Brasil, España y Grecia), caracterizándose todos ellos por presentar mayoritariamente ($> 70\%$ peso) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ y por presentar un alto contenido de Na_2O equivalente (véase Figura 4.1). Esta composición ácida permite garantizar que esta tipología de residuos, cuando presenten un tamaño de partícula pequeño muestren una actividad puzolánica, tal y como muestran otras puzolanas naturales.

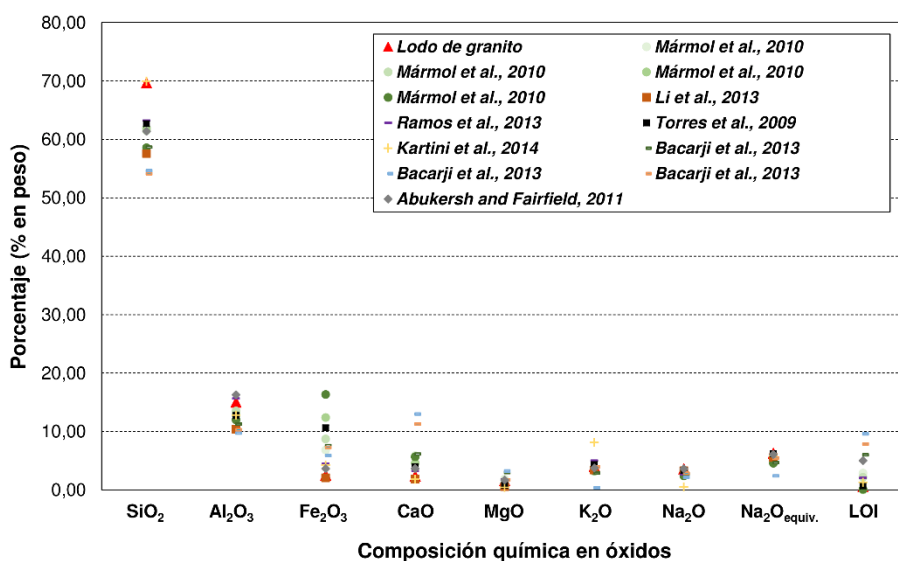


Figura 4.1. Composición química de diferentes residuos de granito

La superficie específica del residuo granítico obtenido por isoterma de absorción de nitrógeno (BET), tiene un valor de $1,35 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor es similar al mostrado por la ceniza volante ($1,40 \text{ m}^2/\text{g}$) (Sánchez de Rojas et al. 2006; Sánchez de Rojas et al. 2014) y escoria de alto horno ($0,72 - 1,02 \text{ m}^2/\text{g}$) (Arvaniti et al. 2015), ligeramente inferior a la teja cerámica ($3,00 \text{ m}^2/\text{g}$) (Sánchez de Rojas et al. 2006; Sánchez de Rojas et al. 2014), y muy inferior al presentado por el humo de sílice

(17,10 – 22,20 m²/g) (Arvaniti et al. 2015; Sánchez de Rojas et al. 2006; Sánchez de Rojas et al. 2014).

La distribución de tamaño de partícula se recoge en la Figura 4.2. La curva de densidad de distribución presenta una distribución bimodal con dos máximos de tamaños de partícula claramente diferenciables a 6 y 15 µm.

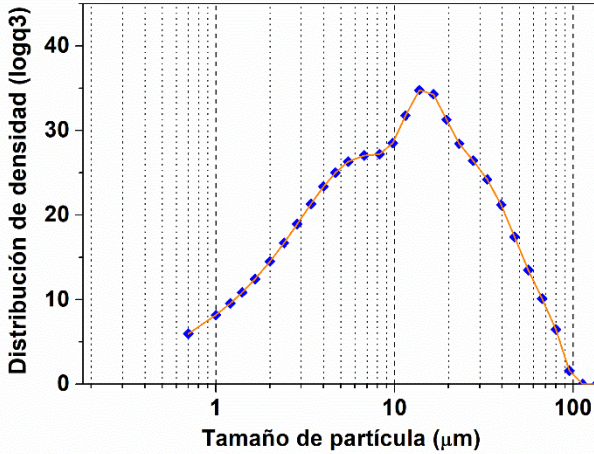


Figura 4.2. Distribución del tamaño de partícula del residuo procedente de la industria del granito

La Figura 4.3 muestra la composición mineralógica del residuo granítico. En la misma se puede observar que está compuesto por: i) tectosilicatos como el cuarzo (SiO₂), y feldespatos: ortoclasa (KAlSi₃O₈) y albita (NaAlSi₃O₈); ii) filosilicatos como arcillas del tipo caolinita Al₂(Si₂O₅)(OH)₄, micas del tipo: moscovita KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ y biotita KFeMg₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ y clorita: tipo chamosita (Fe₅Al)(AlSi₃)O₁₀(OH)₈ y iii) hematite (Fe₂O₃).

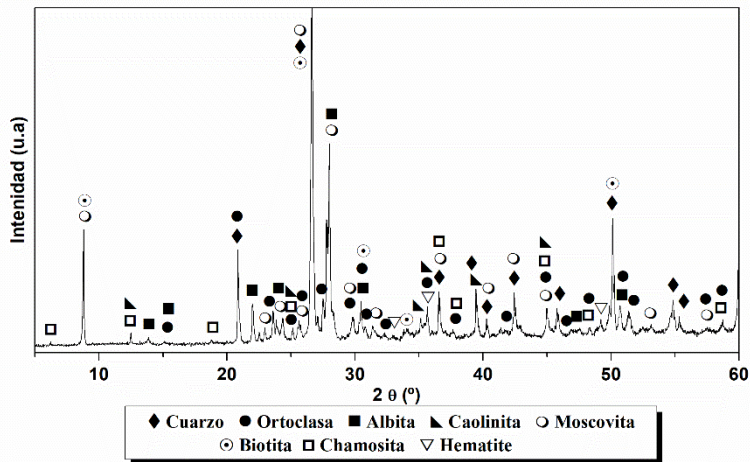


Figura 4.3. Diffractograma de rayos X del residuo procedente de la industria del granito

El espectro de FT-IR del residuo procedente de la industria del granito se muestra en la Figura 4.4. En la región del modo de vibración de los grupos hidroxilo ($4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) se observan dos bandas, la primera hacia 3641 cm^{-1} asociadas a la vibración del enlace $\text{Al}(\text{VI})\text{-OH}$ de la moscovita (número de onda teóricos: 3651 y 3525 (Mohammadi-Jam and Waters 2014) 3663 , 3645 y 3624 cm^{-1} (Farmer and Russell 1964)), y al de la caolinita (número de onda teóricos alrededor de: 3697 - 3690 , 3669 , 3652 y 3620 cm^{-1} (Farmer 2000; Kakali et al. 2001; Madejová 2003; Manoharan et al. 2015; Nirmala and Viruthagiri 2014)). La segunda banda hacia 3436 cm^{-1} es debida a la vibración de tensión de los enlaces O-H libres del agua adsorbida y del agua no estructural entre capas presente en las estructuras de la moscovita y la caolinita (Nirmala and Viruthagiri 2014). Esta banda también se debe a los grupos hidroxilo de los minerales del grupo de las clorita (Rodríguez M.A. et al. 2002) como es el caso de la chamosita presente en el residuo bajo estudio.

La banda a 1626 cm^{-1} se debe a la vibración de deformación del enlace H-O-H del agua no estructural de la moscovita y la caolinita (Nirmala and Viruthagiri 2014).

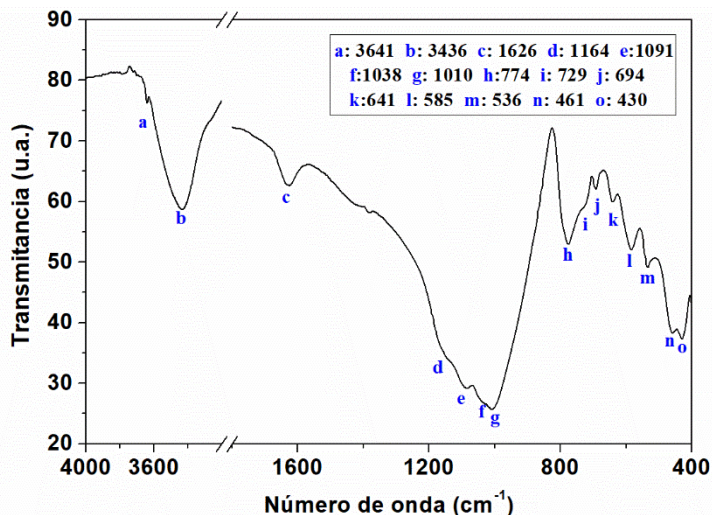


Figura 4.4. FT-IR del residuo procedente de la industria del granito

En el rango de 1200 a 1000 cm^{-1} aparece un conjunto de bandas intensas y solapadas que corresponden con el modo de vibración de tensión característico de los enlaces T-O y Si-O-T (T= Si y/o Al) (Nampi 2010; Puligilla and Mondal 2015) de los diferentes minerales aluminosilicatos y silicatos presentes en el residuo granítico. La banda a mayor número de onda, alrededor de 1164 cm^{-1} , se asocia a la vibración de tensión de los enlaces T-O de la moscovita y la chamosita, además de corresponder con el modo de vibración de tensión asimétrica de los enlaces Si-O del cuarzo y de la sílice amorfa de acuerdo a diversos estudios (Kakali et al. 2001; Rodríguez et al. 1997). La banda a 1087 cm^{-1} corresponde a la chamosita debido a que los minerales del grupo de la clorita presentan bandas en esta zona del espectro (Farmer 1994). Las bandas hacia 1038 y 1010 cm^{-1} concuerdan con la reportada por otros autores para la caolinita (número de onda teóricos alrededor de 1033 y 1011-1008 cm^{-1} (Farmer and Russell 1964; Gadsden 1975; Kakali et al. 2001; Madejová 2003).

En la región de 650 a 400 cm^{-1} aparecen las bandas de deformación de los diferentes silicatos y aluminosilicatos existentes en el residuo granítico. La banda a 641 cm^{-1} se asocia a la moscovita (número de onda teórico a 630 cm^{-1} (Rodríguez et al. 2002).

La banda a 585 cm⁻¹ es debida al modo de vibración de deformación de los enlaces O-Si(Al)-O característicos de la albita. La banda a 536 cm⁻¹ es debida al modo de vibración de deformación de los enlaces Si-O-Al, en los cuales el Al es un catión en posición octaédrica de la caolinita (Kakali et al. 2001; Madejová et al. 1998) aunque también es asociada por diversos autores al hematite (Akyuz et al. 2008; Viruthagiri et al. 2015). En cuanto a la banda a 461 cm⁻¹ se debe al modo de vibración de deformación de los enlaces Si-O-Si de la caolinita y la ortoclasa (Akyuz et al. 2008; Madejová et al. 1998). Por último, la banda que se observa a menor número de onda, 430 cm⁻¹, se debe a la ortoclasa y la albita (Akyuz et al. 2008; Chandrasekaran et al. 2015).

Las bandas que aparecen hacia 774 y 694 cm⁻¹ son características de los grupos SiO₄ del cuarzo. Las otras dos bandas características de cuarzo que aparecen a 1150 y 1084 cm⁻¹ están solapadas con las bandas de los aluminosilicatos (moscovita y clorita (Rodríguez et al. 1997)). Finalmente el hombro a 729 cm⁻¹ se debe a la ortoclasa (Akyuz et al. 2008).

El ATD del residuo (Figura 4.7a) presenta un pequeño pico endotérmico hacia 50 °C debido al agua de humedad adsorbida por la muestra en el proceso de manipulación de la misma. A 570 °C presenta un pico endotérmico agudo correspondiente a la deshidroxilación y ruptura de enlaces de la caolinita de acuerdo a la bibliografía existente (Gualtieri and Bellotto 1998; Hatakeyama 1998; Meinhold et al. 1992). En el proceso de deshidroxilación de la caolinita (fase cristalina) se forma metacaolinita (de naturaleza pobremente cristalina) de acuerdo a la siguiente reacción: $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Brindley and Nakahira 1959; Holm 2001; Shvarzman et al. 2003). A su vez, a esta temperatura se produce la descomposición de los minerales tipo clorita (Laskou et al. 2006; Martínez Manent 1985; Sánchez-Soto et al. 2007), aunque estos últimos compuestos no termina de descomponer a esta temperatura ya que sufren otro proceso de descomposición entre 725-800 °C (Martínez 1985; Sánchez-Soto et al. 2007), observado en el ATD. Además a esta temperatura de 570 °C se produce la

transformación polimórfica del cuarzo α a cuarzo β (Hatakeyama 1998). El pico exotérmico hacia 940 °C de muy débil intensidad y difícil observación es asociado según la bibliografía (Brindley and Nakahira 1959; Hatakeyama 1998; Ptáček et al. 2010; Shvarzman et al. 2003) a la formación de espinelas cúbicas y sílice amorfa que posteriormente reaccionan para formar mullitas, de acuerdo a la siguiente reacción (Oikonomopoulos et al. 2015): $2 \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (metacaolinita) $\rightarrow \text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Al-Si espinela) + $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullita) + SiO_2 . Las fases ortoclasa, y albita presentes en el residuo granítico no sufren transformaciones físico-químicas con el calentamiento entre 20 y 1200 °C (Hatakeyama 1998), mientras que la biotita sufre su deshidroxilación y ruptura de enlaces a partir de 1000 °C (Hatakeyama 1998).

La curva TG muestra fundamentalmente una pérdida de peso del 0,27% en el rango de 450-700 °C, que corresponde con el pico endotérmico observado a 571 °C en la curva ATD y que se asocia a la pérdida de agua en la deshidroxilación de la caolinita, ya que la transformación polimórfica del cuarzo no conlleva ningún cambio de peso. La pérdida de masa total a 1000 °C es pequeña, alrededor de 0,5%.

4.3.2. Caracterización del residuo procedente de la industria del granito sometido a diferentes tratamientos térmicos

De acuerdo a diversos autores (Kakali et al. 2001), los minerales arcillosos (filosilicatos del tipo caolinita o moscovita) presentan una temperatura óptima de calcinación (activación térmica hacia 600-950 °C) a la cual presentan una mayor actividad puzolánica como consecuencia de la pérdida de agua de constitución, ruptura de enlaces e incluso pérdida de la estructura cristalina por efecto de la temperatura de calcinación. No obstante, la actividad puzolánica es relativa a la cristalinidad de los minerales arcillosos originales, como se demostró para la actividad puzolánica del metacaolín, el cual era menos reactivo cuanto más ordenada era la estructura de la caolinita de partida (Ambroise et al. 1992; Kakali et al. 2001).

El tratamiento térmico del residuo granítico a diferentes temperaturas (600 y 700°C) produce modificaciones en la composición mineralógica del residuo. Así, en los difractogramas de rayos X correspondientes al tratamiento térmico del residuo granítico (Figura 4.5) no se observan las reflexiones características de la caolinita a $2\theta = 12,4^\circ - 7,1 \text{ \AA}$, $25,0^\circ - 3,52 \text{ \AA}$, $35,6^\circ - 2,51 \text{ \AA}$, $45,05^\circ - 2,01 \text{ \AA}$ (señales K de la Figura 4.5). Esto es debido a que dicha fase es inestable a temperaturas cercanas a 560°C , temperatura a la cual se produce su deshidroxilación y se transforma en metacaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) de naturaleza pobremente cristalina o amorfa. A su vez, se observan en los difractogramas nuevas reflexiones de difracción a 2θ (d) = $17,78^\circ$ ($4,97 \text{ \AA}$), $26,81^\circ$ ($3,32 \text{ \AA}$), $28,31^\circ$ ($3,14 \text{ \AA}$), $35,38^\circ$ ($2,54 \text{ \AA}$), $35,99^\circ$ ($2,49 \text{ \AA}$), $41,75^\circ$ ($2,16 \text{ \AA}$), $45,46^\circ$ ($1,98 \text{ \AA}$) y $55,0^\circ$ ($1,66 \text{ \AA}$), señales * de la Figura 4.5. Algunas de estas reflexiones concuerdan con las reflexiones ($d = 4,92$; $3,33$; $3,10$; $2,46$; $2,03$; $1,89$; $1,65 \text{ \AA}$) asignadas a las fases mullitas cúbicas, alúmina y espinelas formadas como consecuencia del tratamiento térmico aplicado a compuestos ricos en caolinita (Aras 2004; Gualtieri and Bellotto 1998; Oikonomopoulos et al. 2015).

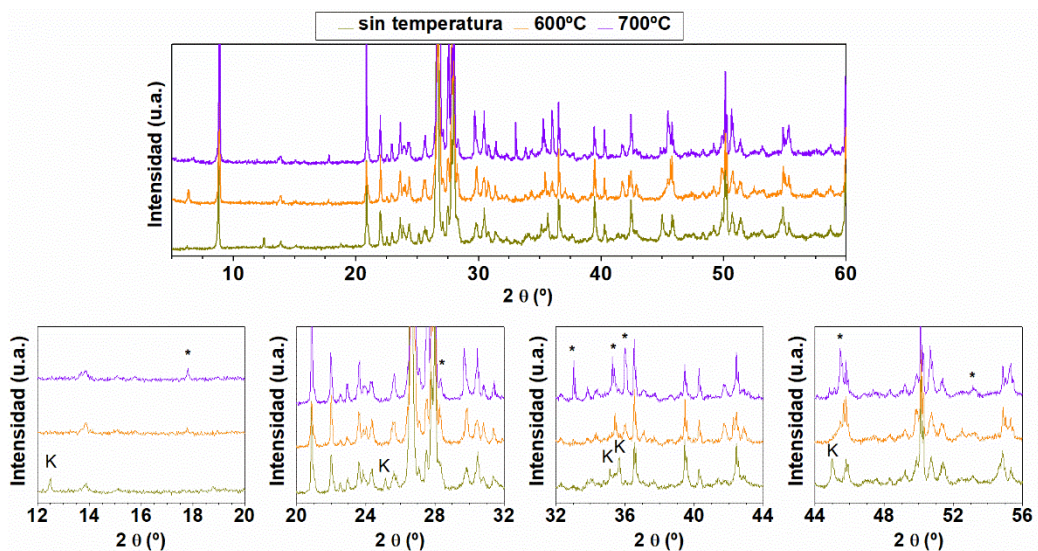


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X del residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos

Otros filosilicatos presentes en el residuo granítico, moscovita y biotita, que también son aptos para una activación térmica, no experimentan ningún tipo de transformación debido a que la temperatura de activación empleada no ha sido lo suficientemente elevada ($\geq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Hatakeyama 1998).

Los espectros de FT-IR del residuo granítico calcinado mostrados en la Figura 4.6, también sufren ligeras modificaciones por efecto de la aplicación de una temperatura de calcinado (600 y 700 $^{\circ}\text{C}$). En la región correspondiente a la vibración de los enlaces T-O y Si-O-T (T= Si y/o Al) de los filosilicatos (1200 – 100 cm^{-1}) se produce un ensanchamiento, dando lugar a una peor definición de las bandas que puede indicar la posible formación de fases amorfas con enlaces Si-O y/o Al-O. Por otra parte, desaparece la banda a 3641 cm^{-1} característica de los grupos hidroxilo de la caolinita, corroborando los datos obtenidos por DRX que también indicaban que dicha fase desaparecía (Figura 4.5). Por último, la banda 1626 cm^{-1} fue generada por la vibración de los enlaces H-O-H del agua no estructural de la moscovita (Nirmala and Viruthagiri 2014) y del agua absorbida durante la preparación de la pastilla KBr.

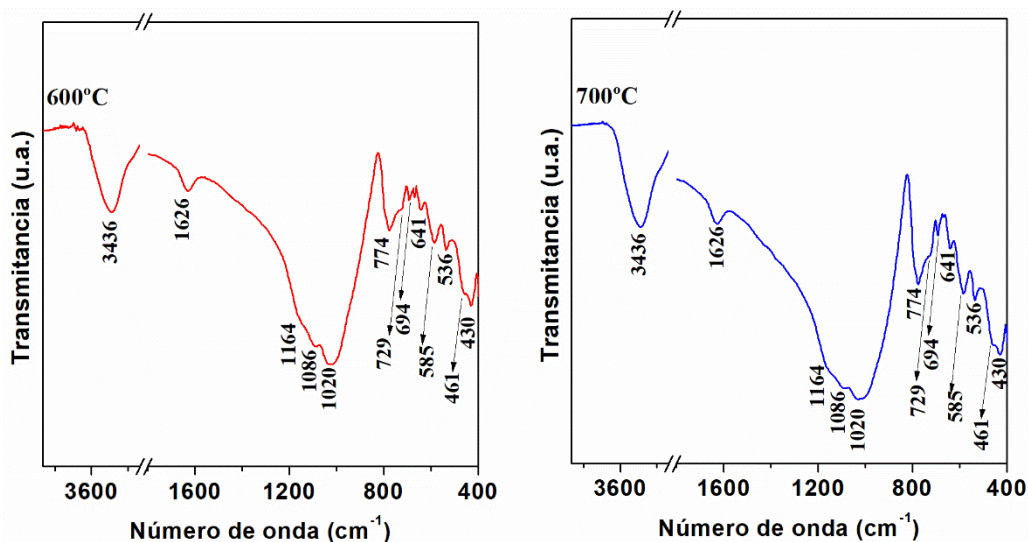


Figura 4.6. FT-IR del residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos

Las transformaciones físico-químicas que ocurren durante el calentamiento del residuo granítico calcinado a diferentes temperaturas (600 y 700 °C) son mostradas en la Figura 4.7b. Se puede observar que el pico endotérmico a 570 °C asociado a la transformación polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo, a la descomposición de la chamosita y a la deshidroxilación de la caolinita es menos agudo, ya que la caolinita se ha transformado en metacaolinita en el proceso de calcinación a estas temperaturas. En las curvas de TG (no mostradas) se observa una pérdida de peso muy pequeña de alrededor de 0,29%, valor muy inferior al del residuo granítico sin calcinar y que se debe fundamentalmente al agua de humedad adsorbida por la muestra en la manipulación.

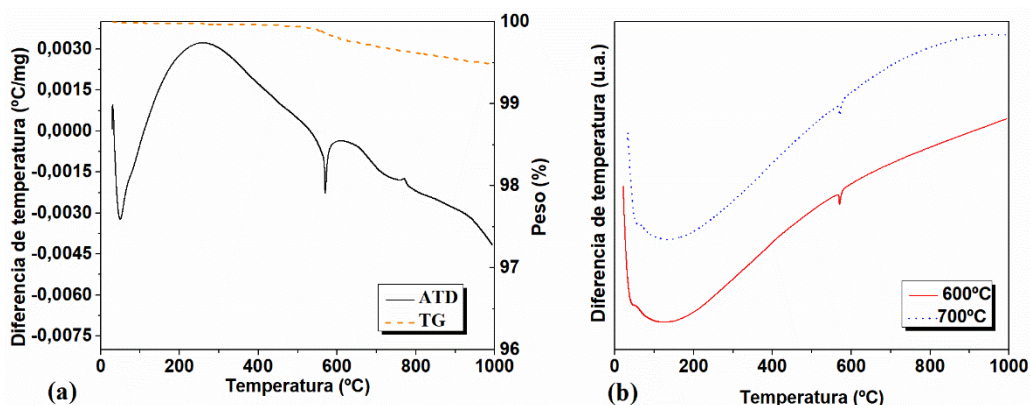


Figura 4.7. (a) ATD y TG del residuo granítico sin tratamiento térmico y (b) ATD del residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos

4.3.3. Estudio de la actividad puzolánica del residuo granítico sin y con tratamiento térmico

La Figura 4.8-a muestra la evolución de la cal fijada con el tiempo de reacción del residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos, observándose que esta nueva adición tiene una capacidad de fijar cal muy lenta en los primeros días de reacción, aumentando progresivamente con el tiempo hasta alcanzar aproximadamente un 60% de cal fijada a 1 año de reacción. A su vez, se observa que el tratamiento térmico aplicado al residuo granítico no mejora la actividad

puzolánica del residuo independientemente de la edad, ya que todas las muestras estudiadas presentan similar porcentaje de cal fija a cualquier edad.

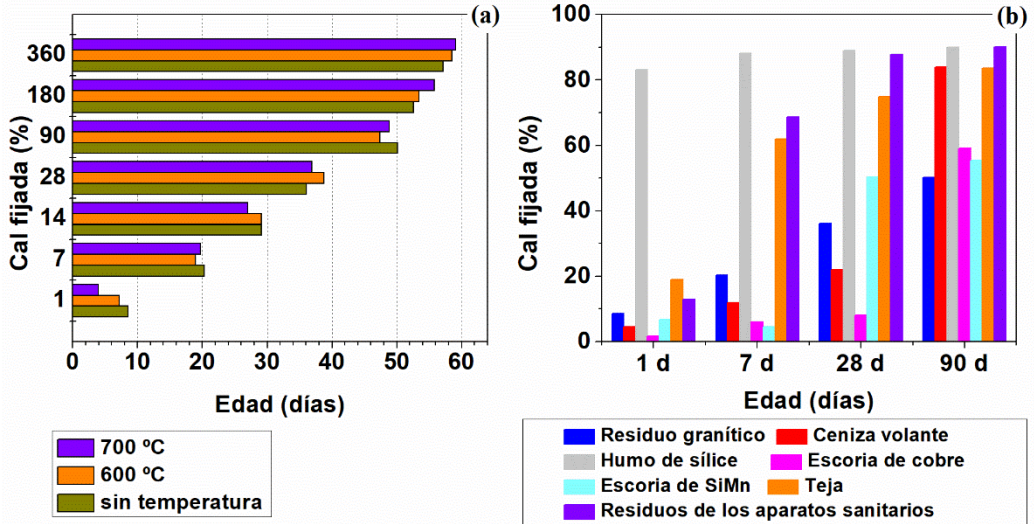


Figura 4.8. Evolución de la actividad puzolánica: a) Residuo granítico sometido a diferentes tratamientos térmicos; y b) Estudio comparativo con otras puzolanas

Respecto a la Figura 4.8-b, muestra el estudio comparativo de la actividad puzolánica del residuo granítico no tratado térmicamente con otras adiciones: normalizadas (humo de sílice y ceniza volante (Sánchez de Rojas et al. 2007; Sánchez de Rojas et al. 2006)) y no normalizadas de la industria cerámica (teja cerámica y residuo cerámico sanitario (Sánchez de Rojas et al. 2007; Medina 2015; Sánchez de Rojas et al. 2006)), de la industria del acero (escorias silico-manganesas (Frías et al. 2005)) y de la industria del cobre (escoria de cobre (Sánchez de Rojas et al. 2008)). En la misma se observa que a corta edad (1 día), el residuo granítico tiene una actividad puzolánica lenta, fijando un bajo contenido de óxido de calcio, comportamiento similar al que muestran la ceniza volante, las escorias de cobre y silico-manganesas (SiMn), mientras que su actividad es muy inferior al humo de sílice, residuo altamente puzolánico, que se caracteriza por presentar alta actividad puzolánica, fijando un alto contenido de cal. Sin embargo, el residuo granítico tiene

una capacidad de fijación de cal a 28 días de 1,6 y 4,5 veces que la mostrada por la ceniza volante y la escoria de cobre, respectivamente. A los 90 días, el residuo granítico muestra una capacidad de fijar cal de similar a las escorias de cobre y SiMn e inferior al resto de puzolanas mostradas.

4.3.4. Identificación y evolución de las fases hidratadas en el sistema residuo granítico / Ca(OH)₂

4.3.4.1. Estudio por DRX

En la Figura 4.9 se exponen los resultados de la variación en la composición mineralógica de las fases cristalinas formadas durante la reacción puzolánica del residuo granítico con el tiempo. Las nuevas fases cristalinas formadas incluyen aluminatos cálcicos hidratados (C₄AH₁₃) o hidróxilo-AFm fases (OH-AFm fases), carboaluminatos cálcicos (C₃A·CaCO₃·11H₂O = C₄A \hat{C} H₁₁), hidrotalcita – tipo aluminato cálcico hidratado de composición variable y fórmula [(M²⁺)_{1-x}(Al, Fe)_x(OH)₂](Aⁿ⁻)_{n/x}·mH₂O donde M²⁺ = Mg²⁺ y A = CO₃²⁻, OH⁻, etc., también conocidos como hidróxido dobles laminares de Mg - Al (Mg-Al LDH o LDH). Para las fases tipo hidrotalcita, se encuentran dos series: i) OH-hidrotalcita: Mg₄Al₂(OH)₁₄·3H₂O (Lothenbach et al. 2008) y ii) CO₃-hidrotalcita: hidrotalcita y la quintinita de fórmulas [Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O y [Mg₄Al₂(OH)₁₂]CO₃·3H₂O, respectivamente (Taylor et al. 2010). Los picos de reflexión más característicos e intensos de dichas fases se localizan en el rango 2 θ = 10 – 12° (Baquerizo et al. 2015; Cavani et al. 1991; Frías et al. 2012b; Vigil de la Villa et al. 2014; Zajac et al. 2014), encontrándose el resto de picos característicos solapados con las fases intrínsecas del residuo granítico. De este modo, el pico de reflexión a 2 θ ~10,9 – 11,1° se asocia al aluminato tetracálcico hidratado o hidróxido-AFm, el de 2 θ = 11,4 – 11,5° para la fase tipo hidrotalcita y finalmente el de 2 θ ~11.7-11.8° para el monocarboaluminato. Los compuestos tipo hidrotalcita y monocarboaluminato cálcico se formaron como consecuencia de la existencia de carbonato cálcico originado por la carbonatación de la portlandita con el CO₂ atmosférico (Ca(OH)₂ + CO₂ → CaCO₃) durante la

manipulación de la muestra. A diferencia de otros residuos con composición mineralógica similar al residuo granítico (residuo de carbón (Vigil de la Villa et al. 2014), lodos de papel calcinados (Fernández et al. 2010)) no se ha identificado strätlingita ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{ASH}_8$).

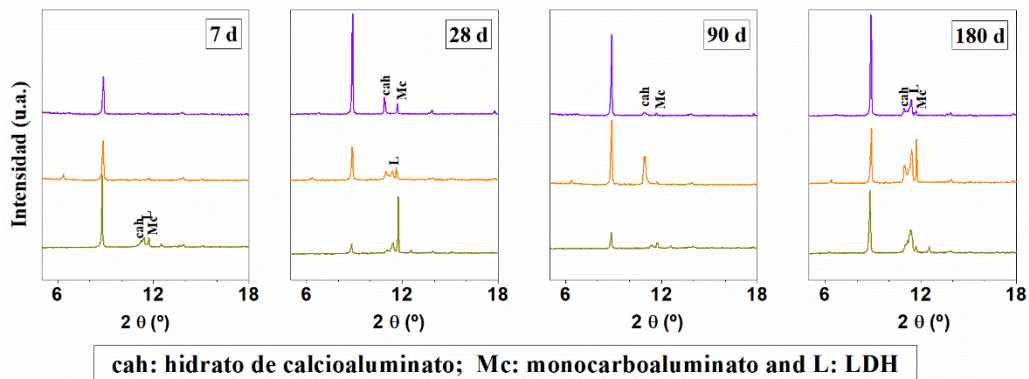


Figura 4.9. Difractogramas de rayos X del sistema residuo granítico/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes edades (de abajo a arriba sin temperatura y activado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$)

Los geles C-S-H sintéticos originados a partir de CaO y SiO_2 pueden mostrar por DRX picos de reflexión débiles y difusos hacia $d = 3,07; 2,80$ y $1,70 - 1,82\text{ \AA}$ (He et al. 2014), sin embargo no pudieron ser identificados dichos picos para el gel C-S-H formado durante la reacción puzolánica entre la sílice reactiva presente en el residuo granítico y la portlandita, de acuerdo a la reacción: $\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{C-S-H}$ gel, debido a que dicha fase es pobremente cristalina y al solapamiento con otros picos anhidros presentes en el residuo granítico.

4.3.4.2. Estudio por FT-IR

Los espectros de FT-IR del sólido obtenido a partir de la reacción del residuo granítico con portlandita a 1, 7, 28, 90 y 180 días se muestran en la Figura 4.10. A las edades de 1 y 7 días, básicamente se observan las mismas bandas que en el residuo granítico inicial anhidro (Figura 4.4 y Figura 4.6), aunque a partir de los 7 días, aparece una banda (\blacklozenge) de absorción débil hacia 1421 cm^{-1} característica de la vibración de tensión de los enlaces C-O de los grupos CO_3^{2-} de los compuestos

carboaluminatos (Fernández-Carrasco and Vázquez 1996), concretamente del monocarboaluminato cristalino identificado por DRX. A partir de los 90 días, en la región de 1200 a 900 cm^{-1} en la cual aparecen un conjunto de bandas solapadas característica de la vibración de tensión de los enlaces Si-O y Al-O. Se observa un nuevo hombro hacia 962 cm^{-1} asociado según Yu et al. (Yu 1999) a los enlaces Si-O del grupo SiO_4 de estructuras tipo tobermorita y que indica la formación de geles C-S-H en el sistema granítico/portlandita.

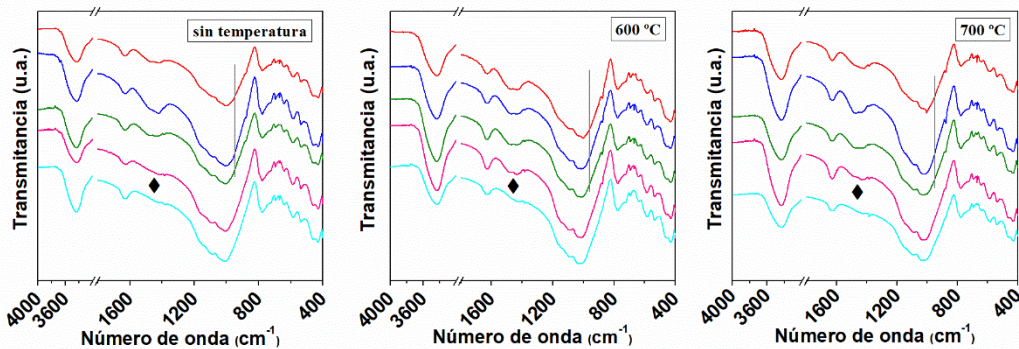


Figura 4.10. Espectros de FT-IR del sistema residuo granítico/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes edades (de abajo a arriba 1, 7, 28, 90 y 180 días)

4.3.4.3. Estudio por ATD/TG

La Figura 4.11 muestra los resultados de ATD/TG/DTG del residuo granítico/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 7 y 180 días elegidos como ejemplo representativo de todos los ensayos. Respecto al análisis térmico diferencial (ATD), se pone de manifiesto que, independientemente del tratamiento térmico al que ha sido sometido el residuo, se observan cuatro señales endotérmicas en el sistema residuo granítico / $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La primera señal endotérmica entre 100 - 170 °C corresponde con agua interlamina y agua estructuralmente enlazada dentro del gel C-S-H, de acuerdo a lo observado previamente por otros autores en muestras de gel C-S-H del tipo tobermorita y jenita (Klimesch 2002) y en concordancia con estudios previos de otros sistemas puzolánicos (ceniza de cáscara de arroz, metacaolinita, etc.) (Frías et al. 2012b; Jamil 2013). Destacar, que esta señal es asimétrica a la edad de 7 días, mostrando

independientemente del tratamiento térmico del residuo dos máximos a 105 y 128°C, característicos de la pérdida de agua del gel C-S-H y del C_4AH_{13} (Gameiro et al. 2012), mientras que a 180 días dicha señal es más simétrica con máximo centrado hacia 128 °C más característico del gel C-S-H. Este efecto se distingue mejor en la curva de la deriva de peso (DTG).

El segundo proceso endotérmico que tiene lugar entre 200 y 300 °C con máximo hacia 250 °C se asocia principalmente a la pérdida de agua interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita (LDH) en consonancia con otros estudios (Frías et al. 2012b; Klopogge et al. 2001; Prinetto et al. 2000). De acuerdo a Klopogge et al. (Klopogge et al. 2001), la hidrotalcita pura sintética presentan otro pico endotérmico hacia 400 °C correspondiente a su deshidroxilación y descarbonatación que no es observado nítidamente en la curvas del ATD pero que si se puede observar claramente en la curva DTG (señal ❖) en todos los sistemas a 180 días y menos claramente en alguno de los sistemas a la edad de 7 días.

La tercera señal endotérmica observada alrededor de 570 °C cuando el residuo granítico ha sido sometido a tratamiento térmico, corresponde con la transformación polimórfica: cuarzo $\alpha \rightarrow$ cuarzo β (Hatakeyama 1998), y no lleva asociada ninguna pérdida de peso a los 180 días. Sin embargo, dicha señal en la muestra del residuo sin tratamiento térmico (no temperatura) se debe además a la deshidroxilación y ruptura de enlaces de la caolinita (Gualtieri and Bellotto 1998; Hatakeyama 1998) y a la descomposición de la chamosita (Laskouk 2006; Martínez Manent 1985; Sánchez-Soto et al. 2007) y lleva asociada una pérdida de peso tal y como se ve en la curva DTG (señal ⌘). Finalmente, la cuarta señal endotérmica cercana a 680 °C se debe a la pérdida de CO_2 de los grupos carbonato presentes fundamentalmente en el monocarboaluminato cálcico que se formó como consecuencia de la presencia de carbonatos generados durante la carbonación de la muestra en su proceso de manipulación de acuerdo a la siguiente reacción: Al_2O_3 (reactivo) + 3 $Ca(OH)_2$ + $CaCO_3$ + 8 $H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$.

El pico exotérmico a 930 °C se debe a la formación de fases tipo espinelas + alúmina y/o mullitas cúbicas, originadas a partir de la caolinita por calentamiento de acuerdo a la bibliografía existente (Brindley and Nakahira 1959; Hatakeyama 1998; Ptáček et al. 2010; Shvarzman et al. 2003).

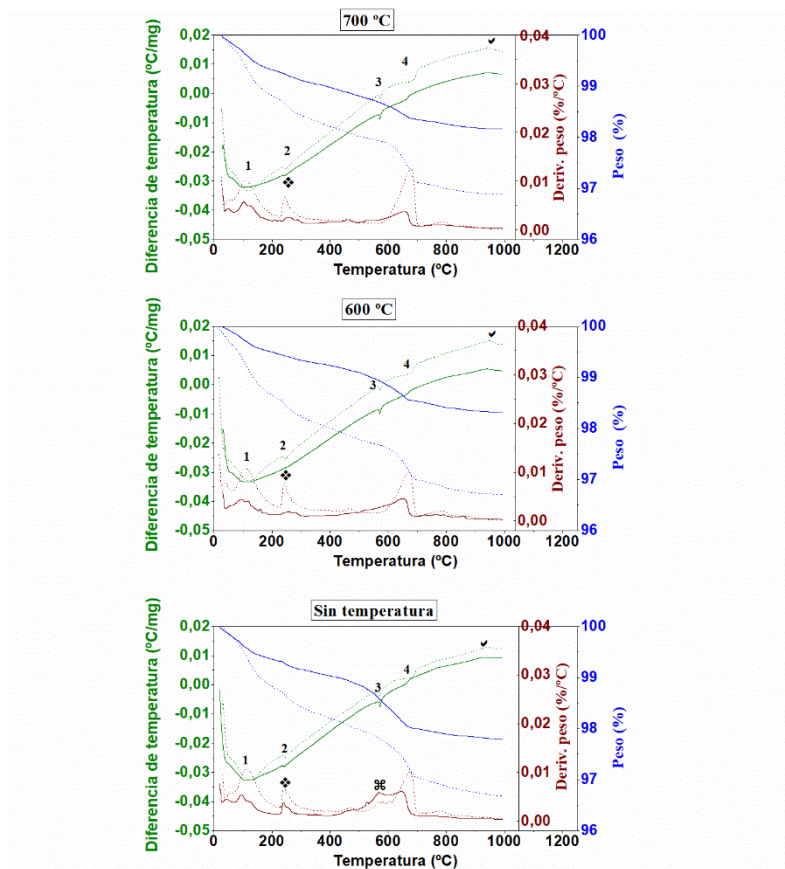


Figura 4.11. Análisis térmico diferencial (en verde), termogravimétrico (en azul) y derivada del peso (en marrón) del sistema residuo granítico/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 7 y 180 días de ensayo (línea continua y discontinua, respectivamente).

Las curvas termogravimétricas (TG), muestran una pérdida de peso continua desde el inicio del calentamiento hasta 1000 °C debida fundamentalmente a la pérdida de agua interlaminar y agua químicamente enlazada a la estructura del gel C-S-H, además de la pérdida de agua correspondiente a los grupos hidroxilo del propio gel

(Klimesch 2002), mostrando dos rangos de pérdida de pesos pronunciados debidas a la descomposición de otros productos de hidratación formados . El primer rango entre 185 y 290 °C corresponde con la pérdida de agua de los compuestos tipo hidrotalcita y el segundo rango entre 400 y 710 °C corresponde con la pérdida de CO₂ que se produce en la descarbonatación del monocarboaluminato cálcico y de los compuestos de tipo hidrotalcita más la pérdida de agua en la deshidroxilación de la caolinita en el caso de la muestra con el residuo sin tratar térmicamente.

Tabla 4.2. Pérdidas de peso obtenidas de las curvas TG del sistema residuo granítico/ portlandita versus tiempo de reacción

Muestra	Tiempo (días)	P _h -H ₂ O (%)	P _{m+c} (%)	P _h -CO ₂ (%)	P _T (%)	P _{gel C-S-H} (%)
No temperatura	7	0,21	0,87	0,15	2,21	1,34
	180	0,42	0,94	0,17	3,32	2,39
600 °C	7	0,17	0,57	0,11	1,69	1,12
	180	0,44	0,79	0,15	3,29	2,50
700 °C	7	0,21	0,45	0,12	1,84	1,39
	180	0,40	0,91	0,14	3,20	2,20

Nota. - P_h-H₂O = pérdida de peso debida a la deshidroxilación de compuestos tipo hidrotalcita (195-300 °C); P_{m+c} = pérdida de peso debida a la descarbonatación del monocarboaluminato cálcico + pérdida de peso debida a la deshidroxilación de la caolinita cuando proceda (500-710 °C); P_h-CO₂ = pérdida de peso debida a la descarbonatación de compuestos tipo hidrotalcita (400-500 °C); P_T = pérdida de peso total (a 995 °C); y P_{gel C-S-H} = P_T-P_{m+c} = pérdida de peso debida a la descomposición del gel C-S-H.

La Tabla 4.2 recoge los diferentes intervalos de pérdidas de peso de las muestras hidratadas hasta los 90 días de reacción. En la misma se puede observar que la pérdida de peso total a 995 °C es mayor con el tiempo de ensayo independientemente del tratamiento térmico aplicado al residuo granítico, lo cual indica la formación de mayor cantidad de productos de hidratación a medida que aumenta el tiempo. La pérdida total de peso es similar a los 180 días para todos los

sistemas, por lo que se puede deducir que el tratamiento térmico aplicado al residuo granítico no incrementa de forma substancial la formación de una mayor cantidad de productos de hidratación durante la reacción puzolánica, en consonancia con el comportamiento observado para la actividad puzolánica con el tratamiento térmico del residuo granítico. A corta edad (7 días) se observa una mayor pérdida total de peso para el sistema en el cual el residuo granítico no ha sido tratado térmicamente, no asociándose a una mayor cantidad de productos de hidratación sino a la interferencia causada por la descomposición de la caolinita.

4.3.4.4. Estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 4.12 muestra la micrografía obtenida por SEM del lodo de granito anhidro seco y activado a 600 °C y 700°C, observándose que la temperatura de calcinación no provoca ninguna modificación en la morfología del lodo. Por otro lado, se pone de manifiesto que la adición está constituida por partículas irregulares finas de tamaño menor de 100 μm y altamente aglomeradas.

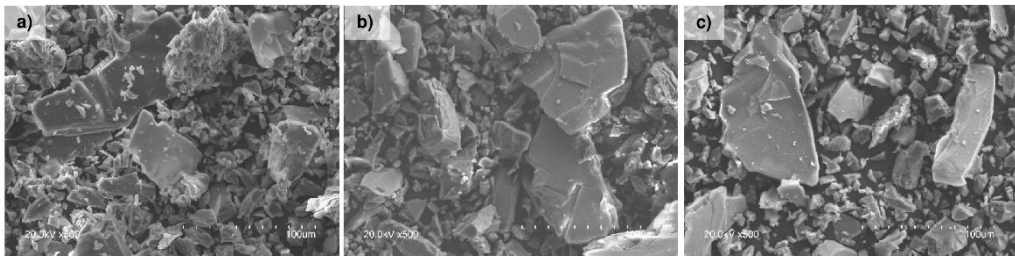


Figura 4.12. Micrografía del lodo de granito anhidro (x500 aumentos): a) No temperatura; b) 600 °C; y c) 700 °C

La Figura 4.12 muestra la morfológica del lodo de granito a las diferentes temperaturas de activación después de 90 días de reacción puzolánica entre la adición y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En la misma, se observa la formación de geles C-S-H existentes sobre la superficie de la puzolana, que actúa como centro de nucleación (Vigil de la Villa et al. 2013). Esta reacción puzolánica se debe a la ruptura de los enlaces de unión Si-O y Al-O de la puzolana debido al ataque de los iones hidróxido (OH^-) y a la reacción de los aniones de silicio y aluminio con los cationes Ca^{2+} (Hewlett 1998).

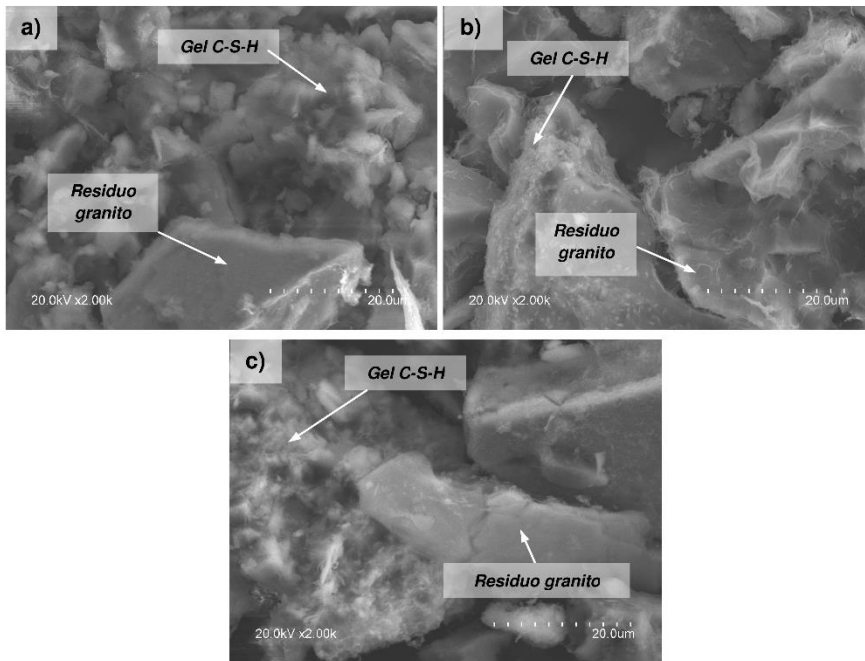


Figura 4.13. Aspecto de los productos de hidratación identificados por SEM a los 90 días en el sistema granito / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (x2000 aumentos): a) No temperatura; b) 600 °C; y c) 700 °C

Respecto a los geles, se observa que la morfología dominante está constituida por aglomeraciones granulares de varios tamaños asociados a geles con morfología tipo III (*Tipo III—“small equant grains”*), según la clasificación propuesta por Diamond et al. (Diamond 1976). Esta morfología está en consonancia con la descrita por He et al. (He et al. 2014) y Medina et al. (Medina 2016a) que investigaron la microestructura de los geles C-S-H resultantes de la reacción entre el humo de sílice/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y residuo cerámico de sanitarios / $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente. Estos autores concluyeron que los geles C-S-H formados tenían relaciones Ca/Si entre 0,6 – 1,0, estando en consonancia con los valores obtenidos por EDX en el presente trabajo de investigación (véase Tabla 4.3). Además, estos geles procedentes de la reacción puzolánica muestran relaciones de Ca/Si inferiores a los geles C-S-H obtenidos en la hidratación de un cemento portland (Ca/Si ~ 1,7) (Taylor 1997).

Tabla 4.3. Relación Ca/Si de los geles C-S-H obtenidos en el sistema residuo de granito/ Ca(OH)₂

Relación	Muestra del lodo de granito		
	No activado	Activado a 600 °C	Activado a 700 °C
Ca/Si	0,85	0,74	0,78

4.5. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación se pueden resumir en las siguientes:

- El residuo granítico posee un alto contenido en sílice (70%), correspondiendo a sílice reactiva solamente un 22% en peso. Este valor es muy cercano al exigido para ser considerado un material puzolánico (25%).
- El residuo procedente de la industria del granito presenta una composición mineralógica formada por cuarzo, biotita, moscovita, chamosita, ortoclasa, caolinita, albita y hematite.
- El residuo granítico presenta una actividad puzolánica baja a corta edad aumentando con el tiempo de reacción. Esta actividad a los 90 días de reacción es similar a la presentada por otras adiciones (escoria de cobre y SiMn) e inferior a la mostrada por puzolanas tradicionalmente usadas como el humo de sílice.
- El residuo procedente de la industria del granito al ser activado térmicamente experimenta un cambio en su composición mineralógica, formándose metacaolinita de naturaleza pobremente cristalina y otras fases cristalinas de tipo espinelas, mullitas cúbicas y alúmina.
- La activación térmica del residuo granítico no produce una mejora apreciable de la actividad puzolánica del residuo granítico, y por lo tanto el tratamiento térmico del residuo granítico no favorece la formación de una mayor cantidad de productos de hidratación durante la reacción puzolánica.

- Los resultados de DRX, FT-IR, ATD/TG/DTG y SEM/EDX muestran que fases tipo hidrotalcita, monocarboaluminato y gel C-S-H son los principales productos de hidratación formados durante la reacción puzolánica.
- El residuo de granito procedente directamente de la actividad industrial podría ser utilizado como adición en el diseño de nuevos cementos eco-eficientes, sin necesidad de un tratamiento térmico previo.

**LODO DE GRANITO COMO FUTURA ADICIÓN
EN LOS CEMENTOS: CONSIDERACIONES
CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS**

Publicado en Journal of Cleaner Production 148 (2017) 467-476

G. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.048>

5. LODO DE GRANITO COMO FUTURA ADICIÓN EN LOS CEMENTOS: CONSIDERACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS

Resumen

La extracción de roca ornamental de granito se caracteriza por generar grandes volúmenes de residuos que suponen actualmente un riesgo medioambiental y de salud pública en las sociedades modernas.

La presente investigación analiza la viabilidad de incorporar parcialmente lodos de granito (10% y 20%) en el diseño de cementos eco-eficientes, evaluando su efecto en las propiedades químicas, reológicas, mecánicas y microestructurales. La incorporación de esta adición muestra una lenta actividad puzolánica lo que provoca cambios en la estructura porosa de los morteros a largas edades, traduciéndose en una disminución de la pérdida de prestaciones mecánicas respecto a los morteros convencionales. A pesar de ello, los nuevos cementos diseñados son aptos para su empleo en el sector de la construcción, cumpliendo los requisitos establecidos en la norma UNE EN 197-1 tipo II/A y IV/A.

Palabras clave: lodo de granito, adiciones, comportamiento mecánico, microestructura

5.1. INTRODUCCIÓN

La industria extractiva no energética (ENE) suministra muchas materias primas básicas para las industrias de fabricación y de construcción europeas, resultando vital para la competitividad económica de la UE. Dentro de esta ENE, el subsector de minerales de la construcción (áridos y rocas naturales y molidas, principalmente) alcanza una cifra de 3000 millones de toneladas extraídas anuales en la Unión Europea (European Commission 2011). En este subsector, tiene especial relevancia la

roca ornamental (granito, mármol, pizarra, etc.) siendo el material más utilizado en el sector de la construcción antes del siglo XX, y disminuyendo su uso en el último siglo, como consecuencia del auge en el empleo de cemento y hormigón en la ejecución de grandes estructuras (Mustafa et al. 2016). Actualmente, el empleo de la roca ornamental (granito, mármol, etc.) se restringe en el ámbito de la construcción a suelos, pavimentos, escolleras, muros de contención, revestimientos, monumentos funerarios, estatuas, etc. (Rana et al. 2016). A pesar de este hecho, la producción mundial de roca ornamental alcanzó la cifra de 125 Mt (Rana et al. 2016) en el año 2012.

En cuanto a la producción mundial de granito se situó en el año 2014 en 309-349 millones de metros cuadrados, ocupando España con 6 millones de metros cuadrados la sexta posición a nivel mundial (World Natural Stone Association, 2014). Asimismo, destacar que en España la producción es desarrollada principalmente en Galicia, Madrid y Extremadura (Centro de Estudios de Experimentación de Obras Públicas 2015).

La industria extractiva de minerales (granito, mármol, etc.) se caracteriza por generar un gran volumen de residuos inertes que representan aproximadamente un 58% de la producción total. Estos residuos, en función del tamaño de partícula, se dividen en dos grandes grupos: a) recortes generados durante la fase de extracción (20 – 22% de la producción total); y b) lodos compuestos por las aguas de refrigeración de los telares y granos de la roca elaborada (20 – 30% de la producción total) durante el proceso de transformación (Ramos et al 2013; Rana et al. 2016). Estos residuos inertes procedentes de la extracción de granito son clasificados según la lista europea de residuos mediante el código LER 01 04 13 “Residuos de corte y serrado de piedra distintos de los mencionados en el código 01 04 07” (European Comission 2000). Esta tipología de residuos constituyen: a) un gran impacto medioambiental debido al efecto nocivo que tienen sobre las propiedades permeables del suelo, impidiendo la percolación de agua a los extractos inferiores, recuperación acuíferos, etc.; así como en el desarrollo de la vegetación; y b) riesgo

para la salud humana debido a que las partículas finas se caracterizan por presentar un pequeño porcentaje de sílice cristalina, que cuando son inhaladas pueden provocar enfermedades pulmonares de distinta gravedad (Singh et al. 2016).

La valorización de esta tipología de residuos cobra especial relevancia en el actual contexto socio económico, que persigue cambiar el concepto de una economía lineal a una economía circular basada en la valorización de los residuos generados en la producción de nuevos productos o materias primas, garantizando de este modo un crecimiento inteligente, sostenible e integrador (Ministerio de Agricultura 2015).

Desde hace décadas, la comunidad investigadora trata de profundizar en el conocimiento sobre la viabilidad de reutilizar residuos procedentes de las distintas actividades industriales, tales como polvo de mármol (Aruntaş et al. 2010), ceniza de cáscara de arroz o de hoja de bambú (Aprianti et al. 2015), lodo de papel (Paris et al. 2016) o escoria de alto horno (Li et al. 2016a). Los resultados ponen de manifiesto que la inclusión de pequeños porcentajes de residuo no supone una pérdida de las prestaciones físicas, mecánica o durables de los nuevos cementos.

Adicionalmente, el efecto de los áridos reciclados mixtos (Medina et al. 2015b) y de hormigón (Thomas et al. 2013) procedentes de los residuos de construcción y demolición (RCD) en la resistencia mecánica y la durabilidad de los hormigones que los incorporan parcialmente, también ha sido estudiada previamente, obteniéndose resultados satisfactorios. En este contexto, Medina et al. (Medina et al. 2015a) evaluó el impacto de los RCD en la micropropiedades de la interfase árido/ pasta y Kumar et al. (Kumar et al. 2017) en los residuos de la industria de la piedra como árido grueso en el diseño de nuevos hormigones.

Respecto a los residuos de la industria gránfica, las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento han centrado principalmente su interés en la incorporación parcial de los mismos en la fabricación de: a) arcilla cocida roja con un porcentaje de sustitución de 50% (Acchar et al. 2006a) y 30% en peso (Acchar et al. 2006b) observándose una pequeña pérdida o una mejora de las prestaciones finales,

respectivamente; b) tejas con una incorporación menor a un 30% de residuos, registrándose que para una sustitución de un 10% en peso de lodo de granito se produce una mejora de las propiedades físicas (densidad) y resistentes de las mismas (Torres et al. 2009); y c) baldosas (Ayangade et al. 2004) (Hojamberdiev et al. 2011) que incorporaban menos del 30% en peso de residuo observándose que todas ellas cumplen con los requisitos exigidos por la normativa exigida a esta tipología de productos.

En cuanto a la valorización de los mismos en el campo de los materiales de base cemento se observa que la investigación es aún incipiente, habiéndose centrado su estudio en la aplicabilidad como filler y/o adición. Así, autores como Elmoaty (Abd Elmoaty 2013) y Abukersh and Fairfield (Abukersh and Fairfield 2011) analizaron la viabilidad de incorporar los lodos de granitos como sustituto del cemento en el diseño de nuevos hormigones, encontrando que las prestaciones mecánicas no experimentaban descensos significativos para porcentajes de sustitución de un 5% y 30%, respectivamente. En esta misma línea, Ramos et al. (Ramos et al. 2013) incorporaron al cemento en un 5% y 10% lodos de granito que presentaban distinta distribución granulométrica, observando que las prestaciones en estado fresco y endurecido se veían afectadas negativamente por la incorporación del residuo.

Otra vertiente es la seguida por Mármol et al. (Mármol et al. 2010) y Ho et al. (Ho et al. 2002) que analizaron la viabilidad de utilizar el polvo granítico como filler en el diseño de morteros de albañilería y hormigones autocompactantes, respectivamente. Ambos autores, observaron que la incorporación de los mismos va acompañada, de una disminución de las propiedades reológicas y mecánicas que es función del porcentaje de sustitución, requiriendo a su vez una mayor cantidad de aditivo superplastificante para la fabricación de estos morteros. Adicionalmente, Mármol et al. (Mármol et al. 2010) analizó el poder pigmentante que tiene esta tipología de residuos evaluando las propiedades cromáticas de los nuevos morteros.

Por lo tanto, la actual laguna científica existente en relación con la reutilización de lodos de granito como adición en el diseño de nuevos cementos con un menor

contenido en clínker, hace que este estudio cobre especial relevancia para la comunidad científica. Asimismo, el estudio de este residuo es aún más destacable en España, debido al peso que tiene nuestro país a nivel mundial en la producción de granito, tal y como se muestra en el plan estatal marco de gestión de residuos (PEMAR) 2016-2022 (Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente 2015) y la ficha técnica “*Lodos procedentes del corte y tratamiento de la piedra ornamental*” del centro de estudios y experimentación de obras públicas (CEDEX) (Centro de Estudios de Experimentación de Obras Públicas 2015). La innovación del presente trabajo de investigación parte de las propiedades intrínsecas de estos residuos que pueden hacerlos aptos para la fabricación de cementos eco-eficientes, mostrándose una justificación científica de las macropropiedades (comportamiento mecánico y reológico) observadas.

El objetivo del presente trabajo de investigación se centra en evaluar el efecto que tiene la incorporación parcial de los lodos de granito (10% y 20%) en las prestaciones químicas, reológicas, mecánicas y microestructurales de los nuevos cementos sostenibles tipo II/A y IV/A diseñados.

5.2. MATERIALES AND MÉTODOS

5.2.1. *Materiales*

El lodo de granito (AF) procede de la actividad industrial de extracción y obtención de piedra ornamental de granito de la comunidad autónoma de Extremadura (España). Este residuo es recogido directamente de las escombreras de lodos existentes actualmente y a continuación es llevado al laboratorio donde será sometido a un proceso de secado y a una caracterización química, mineralógica y física.

La composición química obtenida por fluorescencia de rayos (FRX) y mineralógica por difracción de rayos X (DRX) se muestra en la Tabla 5.1 y Figura 5.1, respectivamente. La tabla 1 pone de relieve que el residuo granítico está constituido principalmente por sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) representando la suma de los dos

óxidos un 84,59% en peso. Otros óxidos como Fe₂O₃ y MgO están presentes en concentraciones inferiores al 2,6 % en peso.

Tabla 5.1. Composición química de los materiales

Óxidos (% peso)	Material	
	Lodo de granito (AF)	Cemento (OPC)
SiO₂	69,60	20,26
Al₂O₃	14,99	4,61
Fe₂O₃	2,52	2,44
MnO	0,04	0,03
MgO	1,60	3,35
CaO	2,36	59,37
Na₂O	3,59	0,84
SO₃	0,00	4,14
K₂O	4,04	1,41
TiO₂	0,51	0,14
P₂O₅	0,17	0,22
LOI	0,52	3,04
Cl (ppm)	284,00	135

Respecto a los álcalis, el contenido de sodio equivalente $[(Na_2O)_{eq} = 0.658 \cdot K_2O + Na_2O]$ es de 6,25% en peso, superior al 0,60% en peso recomendado para los cementos que estén en contacto simultaneo con áridos reactivos y en ambientes húmedos, tal y como recoge la actual Instrucción Española de Hormigón Estructural (EHE-08). Indicar, que tal y como observaron previamente Abukers and Fairfield (Abukersh and Fairfield 2011) en polvos de granito rojo, los álcalis presentes en los lodos no se encuentran principalmente disponibles para reaccionar y por lo tanto no son capaces de contribuir a ningún proceso de deterioro relacionado con la reacción álcali – árido.

En cuanto a la composición mineralógica (Figura 5.1) indicar que el lodo granítico (AF) está formado por cuarzo, feldespatos (ortoclasa y albíta), filosilicatos (moscovita, biotita y chamosita) y hematites.

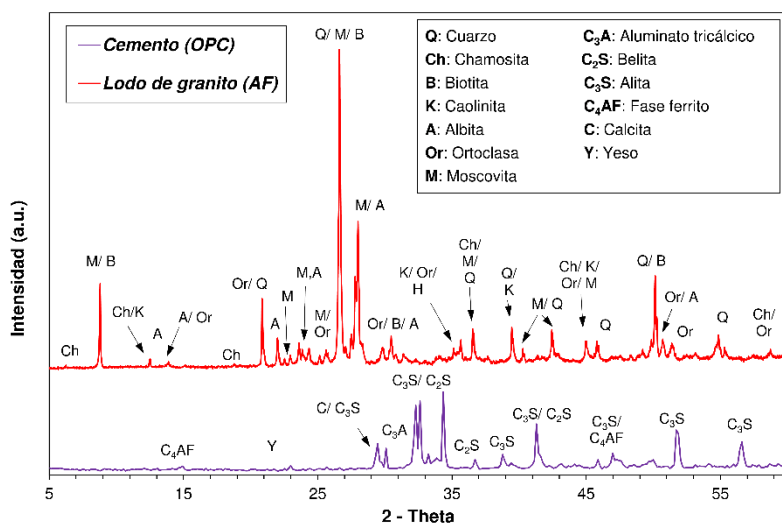


Figura 5.1. Composición mineralógica de los materiales

La arena utilizada en la fabricación de morteros fue una arena normaliza CEN con una granulometría comprendida entre 2-0,08 mm, cumpliendo los requisitos exigidos en la norma UNE EN 196-1 (AENOR 2005).

El cemento utilizado fue un cemento Portland (OPC) designado como CEM I 42.5 R, suministrado por la cementera Lafarge, Toledo (España). Su composición química y mineralógica es mostrada en la Tabla 5.1 y Figura 5.1 respectivamente.

Las mezclas de cementos fueron preparadas en una mezcladora de polvo de alta velocidad, garantizando la homogeneidad de las mismas. Los cementos fueron calculados en porcentaje en peso, con una relación AF/OPC de 0/100, 10/90 y 20/80. Estos porcentajes de sustitución fueron adoptados con el objetivo de diseñar cementos tipo II/A (6-20%) y tipo IV/A (11-35%), de acuerdo con la clasificación propuesta por la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c).

5.2.2. Distribución de tamaño de poros y finura de los materiales

La Figura 5.2 muestra la distribución de tamaño de poro del residuo de granito y del cemento obtenida por el método de isotermas de adsorción de nitrógeno y con el equipo Micrometrics ASAP 2000 analizador. En la misma, se aprecia que el lodo de granito y el cemento tienen un diámetro de poro en el rango de 0,7 – 190 nm, mostrando ambas curvas un pequeño hombro a 1,6 y 2,0 nm, respectivamente.

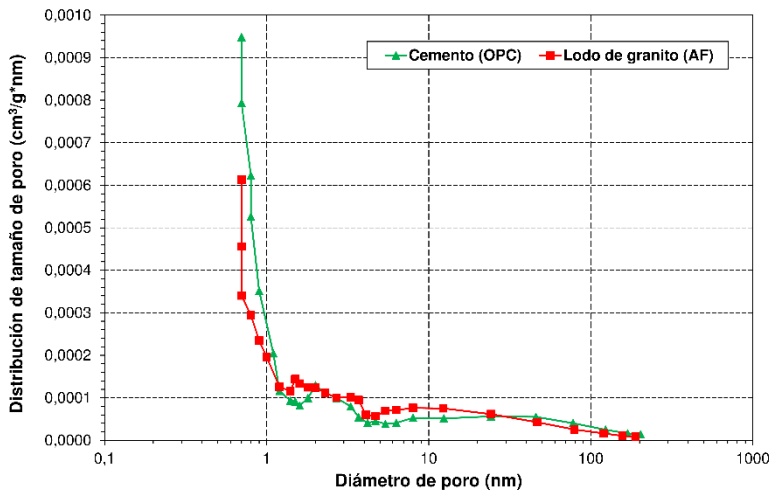


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro del cemento y lodo de granito

En cuanto a la superficie específica BET, la nueva adición (1,35 m²/g) presentan valores similares al cemento (1,37 m²/g), por lo que este parámetro no tendrá influencia sobre las prestaciones futuras de los nuevos cementos eco-eficientes que incorporen esta tipología de residuo.

El valor de BET de este residuo es: a) similar al mostrado por otras adiciones tales como los residuos de la industria cerámica de sanitarios (1,36 m²/g) y ceniza volante (1,40 m²/g) (Medina et al. 2016a); b) superior a la escoria de alto horno (0,72 – 1,02 m²/g) (Arvaniti et al. 2015); c) ligeramente inferior a la teja cerámica (3,00 m²/g) y a los residuos de construcción y demolición (6,58 m²/g) (Medina et al. 2013a); y d) Muy inferior al presentado por el humo de sílice (17,10 – 22,20 m²/g) (Arvaniti et al. 2015) y zeolitas (39,90 – 17,50 m²/g) (Özen et al. 2016).

5.2.3. Ensayos normalizados

5.2.3.1. Ensayo de puzolanicidad

La actividad puzolánica fue determinada según el ensayo de puzolanicidad o Frattini test descrito en la norma europea EN 196-5 (AENOR 2011a). Este ensayo permite establecer una comparación de la concentración de ion calcio, expresado como óxido de calcio equivalente, presente en la solución acuosa que contiene el cemento objeto de estudio (10% AF / 90% OPC and 20% AF/ 80% OPC) durante 8 y 15 días. Para este ensayo se mezcla 20 g de cemento con 100 ml de agua destilada y descarbonatada en el interior de un bote de polietileno sellado que posteriormente será conservado en una estufa eléctrica a una temperatura constante de 40°C. Al cabo de los 8 y 15 días se toma un alícuota de 20 ml y se valora con ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N, empleando naranja de metilo como indicador, determinándose de este modo la concentración de [OH]⁻ en la solución acuosa.

5.2.3.2. Tiempo inicial y final de fraguado

Las propiedades reológicas (consistencia normal y tiempo inicial y final de fraguado) de los nuevos cementos eco-eficientes fueron determinadas mediante el aparato de Vicat, siguiendo la metodología recogida en la norma UNE EN 196-3 (AENOR 2017b).

5.2.3.3. Estabilidad de volumen

La estabilidad de volumen de los cementos fue estudiada con equipo de Le Chatelier a partir de una pasta de cemento de consistencia normal, tal y como indica la norma UNE EN 196-3 (AENOR 2017b).

5.2.3.4. Comportamiento mecánico

El efecto de la incorporación parcial de los lodos de granito (10% y 20% peso) en la resistencia a compresión y flexión a tres puntos de los nuevos cementos eco-eficiente fue evaluado según la norma UNE EN 196-1 (AENOR 2005). Para ello se fabricaron probetas prismáticas de 4 x 4 x 16 cm de morteros con una relación

arena/cemento y agua/cemento de 3/1 y 1/2, respectivamente. A las 24 h de su fabricación fueron desmoldadas y curadas a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del 100% hasta la fecha de rotura.

5.2.4. Caracterización

La fluorescencia de rayos X fue usada para determinar la composición química del material y el para el análisis de los requerimientos químicos de los nuevos cementos. Los ensayos fueron realizados sobre pastillas de polvo prensadas utilizando un espectrómetro Bruker S8 TIGER DRX y el software SPECTRAplus QUANT EXPRESS.

La composición mineralógica de los materiales y los nuevos cementos residuo fue encontrada por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha_{1,2} = 1.54 \text{ \AA}$), equipado con un detector Lynxeye que lleva una rendija antiscatter de 3 mm y un filtro de Ni K-beta (0.5%). El registro se realizó en el intervalo de 2θ comprendido entre 5° y 60° .

La distribución de tamaño de poro de los morteros fue analizada por un porosímetro de mercurio marca Micromeritics Autopore IV 9500 que alcanza una presión de 33.000 psi (227,5 MPa), lo que equivale a tamaños de poro en el rango de 0,006 – 175 μm . Esta determinación fue realizada según la norma ASTM D 4404 (American Society for Testing and Materials 2004).

El analizador térmico simultáneo, TA Instruments SDTQ600 fue usado para el análisis de ATD y TG que fueron realizados en atmósfera dinámica de N_2 , calentando las muestras desde 20°C hasta 1000°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Finalmente, para llevar a cabo el análisis de microscopía electrónica (SEM) las muestras son fijadas a un portamuestras metálico mediante una lámina biadhésiva de grafito, cuya superficie fue posteriormente metalizada con carbón para garantizar la conductividad y evitar que se enmascare alguna de las señales de la muestra

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Ensayo de puzolanicidad

La Figura 5.3 presenta los resultados obtenidos en el ensayo de Frattini de los cementos estudiados a los 8 y 15 días de ensayo. En la misma, se puede observar que a los 8 días los cementos con adición se encuentran ligeramente por encima de la curva de solubilidad de CaO, mostrando un desplazamiento hacia la izquierda en la curva $[CaO]/[OH]^-$ respecto al cemento patrón (OPC). Este desplazamiento es acompañado de un aumento en la concentración de Ca^{2+} que es liberado durante el proceso de hidratación del cemento.

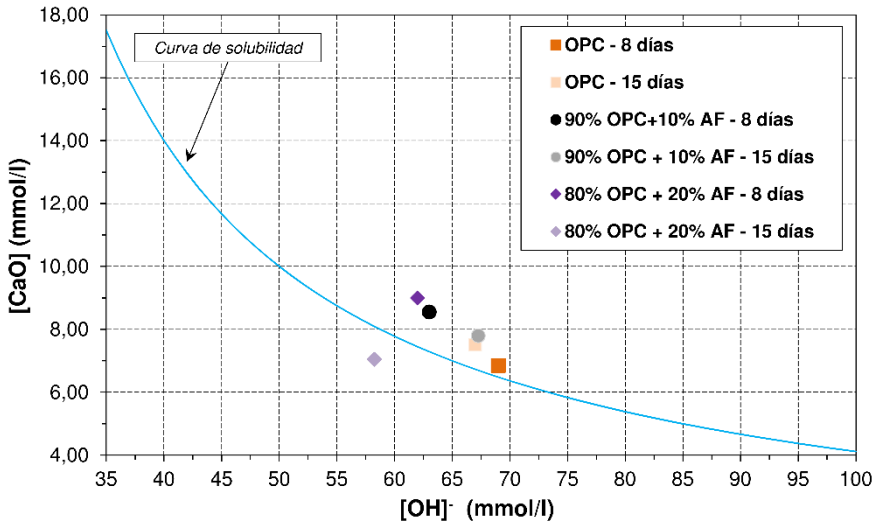


Figura 5.3. Diagrama de Frattini para evaluar la puzolanicidad

Respecto a los 15 días, se aprecia que los cementos con un 10% (90OPC+10AF) y 20% (80OPC+20AF) se encuentran por encima y por debajo de la curva de solubilidad del CaO, respectivamente. En el caso del cemento 90OPC+10AF se produce una disminución del contenido de Ca^{2+} liberado en el proceso de hidratación, respecto a los 8 días. En cuanto al cemento 80OPC+20AF, señalar que este se encuentra por debajo de la curva de solubilidad del CaO, como consecuencia de una reducción en el contenido de Ca^{2+} liberado en el proceso de hidratación. Por

lo tanto, según lo recogido en la actual norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c) el cemento con un 20% de lodo de granito (80OPC+20AF) se catalogaría como un cemento puzolánico (clase IV).

Este comportamiento observado está directamente relacionado con la actividad puzolánica que tienen los lodos de granito, los cuales se caracterizan por tener una baja actividad puzolánica a cortas edades, fijando aproximadamente un 20%, 29% y 39% de cal a los 7, 14 y 28 días, respectivamente como era reportado previamente in referencia (Medina et al. 2016e). Esta tipología de adiciones de baja actividad se caracterizan, tal y como expone Juenger and Siddique (Juenger and Siddique 2015), por producir inicialmente un efecto filler a cortas edades actuando como centros de nucleación e incrementan el espacio disponible para la precipitación de los productos de hidratación, mientras que a mayores edades este efecto filler va siendo reemplazado por el efecto puzolánico, lo cual produce una reducción del contenido de portlandita y consecuentemente del contenido de Ca^{2+} liberado.

5.3.2. Requerimientos químicos de los nuevos cementos

La Tabla 5.2 muestra los requisitos químicos exigidos en la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c) para los cementos tipo II/A y IV/A. En la misma, se observa que los nuevos cementos tienen un contenido de SO_3 y Cl^- inferior a los límites establecidos actualmente por la normativa, cumpliendo con los requerimientos químicos fijados para los cementos tipo II/A con un contenido de adición entre 6-20% en peso.

Adicionalmente, el cemento que incorpora en un 20% en peso de lodos de granito (80OPC+20AF) cumple el requisito químico adicional de puzolanidad exigido para los cementos tipo IV/A con un contenido de adiciones entre el 11-35% en peso (ver punto 5.3.1).

Tabla 5.2. Requisitos químicos exigidos por la normativa vigente para los cementos diseñados

Cemento	Constituyente químico (% peso)		Puzolanicidad
	SO ₃	Cl	
Requisito exigido por la UNE EN 197-1 para el CEM II/A	≤ 4,00	≤ 0,10	-
Requisito exigido por la UNE EN 197-1 para el CEM IV/A			Positivo (Frattini)
90OPC+10AF	3,73	0,01	-
80OPC+20AF	3,31	0,02	Positivo (Frattini)

5.3.3. Tiempo inicial y final de fraguado

La Tabla 5.3 recoge los valores de las propiedades reológicas analizadas. En la misma, se pone de relieve que la incorporación parcial en un 10% y 20% en peso de lodos de granito provoca una aceleración de los procesos de hidratación, el cual se traduce en un pequeño acortamiento en el tiempo de principio y final de fraguado de los nuevos cementos. Esta disminución en el tiempo inicial y final es menor o igual a un 30% y 15% respecto al OPC respectivamente, en función del porcentaje de sustitución. Esta reducción, se debe principalmente al efecto filler que tienen inicialmente los lodos contribuyendo a la hidratación de las fases aluminato (C₃A y C₄AF) y alita (C₃S) del cemento (Frías et al. 2014). También, la aceleración de la hidratación de las partículas de cemento se verá influenciada por los óxidos alcalinos de residuo industrial, ya que es bien conocido el efecto acelerante de los álcalis (Na⁺ y K⁺) en el proceso de hidratación de la fase de aluminato tricálcico (C₃A) (Jawed and Skalny 1978; Jiang et al. 1999; Li et al. 2016b).

Tabla 5.3. Propiedades reológicas y expansión de los cementos

Propiedad		OPC	90OPC+10AF	80OPC+20AF	Requisito normativo (UNE EN 197-1)
Tiempo de fraguado (min)	Inicial	210	150	170	≥ 60 min
	Final	300	255	260	-
Demanda de agua (g)		156,00	159,50	163,00	-
Consistencia (mm)		171,50	159,50	156,25	-
Estabilidad de volumen (mm)		1	1	1	≤ 10 mm

Adicionalmente, en la Tabla 5.3 se aprecia que el efecto acelerador no manifiesta una relación lineal con el porcentaje de sustitución de lodos debido al efecto opuesto que tienen algunos óxidos presentes en la composición química del residuo en las propiedades reológicas de los cementos, tales como: efecto acelerador (principalmente Na_2O y K_2O) y de retardo (TiO_2) (Medina, Banfill, Sánchez de Rojas and Frías 2013a). A pesar del alto contenido de álcalis en el lodo de granito, indicar que solamente una pequeña cantidad de los mismos se encuentran disponibles para acelerar el proceso de hidratación. En este escenario, el efecto acelerador podría ser mitigado por el efecto retardador del TiO_2 , particularmente a edades tempranas (2 días) (Kakali et al. 1998).

A pesar de este efecto acelerador por la incorporación de este tipo de puzolana, los valores obtenidos de tiempo inicial de fraguado, ponen de manifiesto el cumplimiento de este requisito físico exigido por la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c) para la clase resistente 42.5 MPa.

En cuanto a la tendencia observada, indicar que se encuentra en consonancia con los resultados observados previamente por Elmoaty que incorporaba parcialmente (5-15%) polvo de granito en la fabricación de hormigones (Abd Elmoaty 2013).

La Tabla 5.3, también muestra los valores de demanda de agua (WC) necesarios para conseguir una consistencia normal de 34 ± 2 mm en el ensayo de Vicat. En la misma, se aprecia que la incorporación de los lodos de granito supone un incremento de la demanda de agua. Este incremento mantiene una relación lineal con el porcentaje de sustitución ($y_{WC} = 0,35x + 156; R^2 = 1$) siendo para un 10% y 20% de sustitución de un 2,2% y 4,5% respecto al OPC, respectivamente.

La demanda de agua depende la cantidad de agua necesaria para llenar el espacio entre partículas (agua libre) y el agua unida físicamente en la superficie exterior y en las paredes de los poros (agua físico-absorbida) (Ferreiro et al. 2013). La incorporación de los lodos de granito provoca un incremento de la demanda de agua debido a su forma irregular (Rajamma et al. 2015) que provoca un aumento de la cantidad de agua libre necesaria para llenar el espacio entre partículas. Obviamente, en este caso, la superficie específica de los lodos no influye en esta propiedad, al ser similar a la mostrada por el OPC.

Respecto a los resultados obtenidos de consistencia (véase Tabla 5.3) en morteros de cementos con una relación agua/cemento constante de 0,50, se observa que la incorporación del lodo de granito provoca un descenso de la consistencia de los morteros, siendo éste para un porcentaje de sustitución del 10% y 20% un 7% y 8% respecto al OPC, respectivamente. Este resultado está directamente relacionado con la mayor demanda de agua de las nuevas pastas de cemento mencionadas anteriormente. Asimismo, esta tendencia ha sido observada previamente por Ramos et al. en el diseño de morteros con residuos de granito (Ramos et al. 2013).

Finalmente, indicar que existe una relación lineal entre el porcentaje de sustitución (x) y la consistencia de los morteros (y), tal y como refleja la siguiente ecuación matemática: $y = -0,76x + 170,04$ con un factor de correlación (R^2) igual a 0,90.

5.3.4. Estabilidad de volumen

La Tabla 5.3 presenta los valores de estabilidad de volumen obtenidos como media de tres determinaciones con una precisión de $\pm 0,5$ mm, poniendo de relieve que este tipo de residuo no tiene un efecto expansivo en la pasta de cemento y que los nuevos cementos mezcla (90OPC+10AF/ 80OPC+20AF) cumplen con el requisito exigido por la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c).

5.3.5. Comportamiento mecánico

La Figura 5.4 y Figura 5.5 muestra la evolución de resistencia mecánica a compresión y flexión de los morteros diseñados a diferentes edades de curado, respectivamente. Respecto a la Figura 5.4, se observa que todos los cementos estudiados muestran resistencias a compresión superiores a 10 MPa (42.5 N) ó 20 MPa (42.5 R) a los 2 días y superior e igual a 42,5 MPa (42.5N/ 42.5R) a los 28 días; cumpliendo de este modo con las exigencias mecánicas recogidas en la normativa vigente UNE EN 197-1 (AENOR 2011c) para los cementos de clase resistente 42.5 MPa.

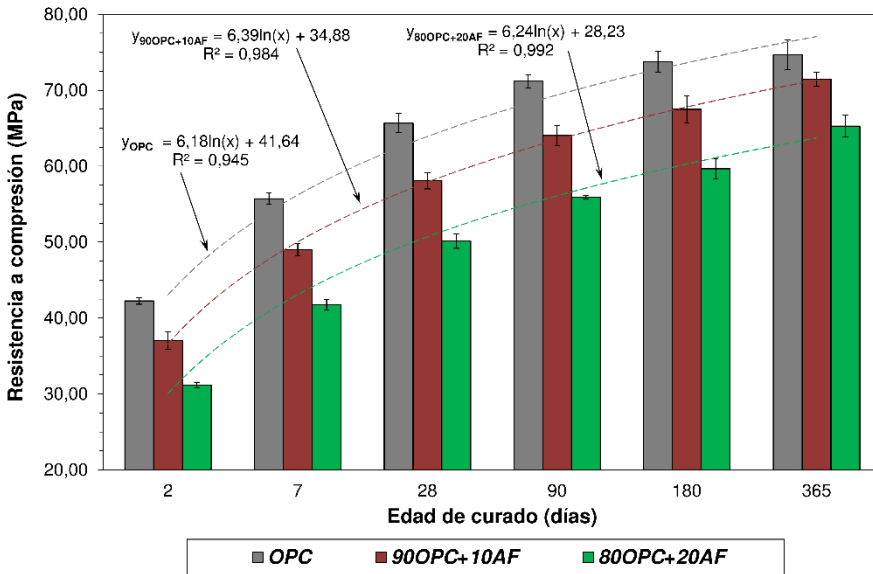


Figura 5.4. Evolución de la resistencia a compresión de los morteros

Adicionalmente, la Figura 5.4 pone de relieve que la incorporación de lodo de granito no modifica la tendencia logarítmica existente entre la resistencia a compresión y el tiempo de curado, presentando independientemente de la tipología de mortero, un coeficiente de correlación (R^2) mayor de 0,90.

Asimismo, la figura muestra que la incorporación del residuo granítico supone un descenso de las prestaciones, siendo éste mayor a medida que aumenta el porcentaje de sustitución, y situándose este descenso en un 11,55% y 23,67% respecto al OPC a los 28 días para un 10% y 20% de sustitución, respectivamente. Esta tendencia observada en la pérdida de resistencia se encuentra en consonancia con la registrada previamente por Ramos et al. (Ramos et al. 2013) y Mármol et al. (Mármol et al. 2010) que obtenían pérdidas de aproximadamente un 20% y 23% para porcentajes de incorporación del 10% y 20% en morteros convencionales y de albañilería, respectivamente.

Por otra lado, este comportamiento observado es similar al observado previamente por Vardhan et al. (Vardhan et al. 2015) y Frías et al. (Frías et al. 2014) que evaluaban el efecto que tiene la incorporación parcial de lodos de la industria de mármol y de la industria de la pizarra en el diseño de nuevos cementos.

Respecto a la resistencia a flexo tracción de los morteros estudiados se observa una tendencia similar a la de la resistencia a compresión, registrándose a los 28 días un descenso del 10,1% y 17,4% de resistencia para un 10% y 20% de sustitución, respectivamente (Figura 5.5).

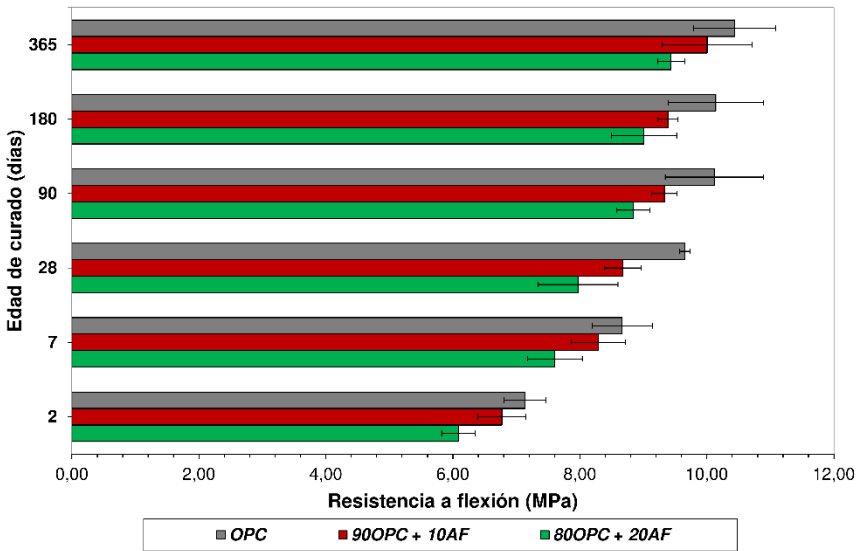


Figura 5.5. Evolución de la resistencia a flexión de los morteros

La Tabla 5.4 cuantifica el porcentaje de contribución de la adición a la resistencia a compresión (P) hasta 365 días de curado. Para su determinación se utilizó la metodología empleada previamente por otros autores para evaluar la contribución de áridos reciclados en hormigones (Cachim 2009; Medina et al. 2012b). Los símbolos q significa el porcentaje del cemento convencional (OPC), y R_b y R_r la contribución del OPC y del lodo de granito (AF) en la resistencia a compresión, respectivamente. En esta tabla, se pone de relieve que el porcentaje de contribución (P) del lodo de granito va aumentando con la edad, permitiendo que la pérdida de resistencia a los 365 días solamente se sitúe en un 4,30% y 12,57% respecto al OPC para una sustitución del 10% y 20% de lodo de granito, respectivamente.

Esta reducción en la diferencia de las prestaciones mecánicas con el tiempo está estrechamente relacionada con la actividad puzolánica del residuo granítico que provoca una modificación en la estructura porosa y en el contenido de portlandita de los nuevos morteros (véase Tabla 5.5 y Tabla 5.6 y Figura 5.6).

Tabla 5.4. Porcentaje de contribución de la adición en la resistencia a compresión de los morteros a diferentes edades

Edad de curado (días)	Mortero	q	R _b	R _r	P
2	OPC	100	0,42	0,00	0,00
	90OPC+10AF	90	0,41	-0,01	-2,60
	80OPC+20AF	80	0,39	-0,03	-8,36
7	OPC	100	0,56	0,00	0,00
	90OPC+10AF	90	0,54	-0,01	-2,28
	80OPC+20AF	80	0,52	-0,03	-6,67
28	OPC	100	0,66	0,00	0,00
	90OPC+10AF	90	0,65	-0,01	-1,76
	80OPC+20AF	80	0,63	-0,03	-4,81
90	OPC	100	0,71	0,00	0,00
	90OPC+10AF	90	0,71	0,00	-0,04
	80OPC+20AF	80	0,70	-0,01	-1,86
180	OPC	100	0,74	0,00	0,00
	90OPC+10AF	90	0,75	0,01	1,63
	80OPC+20AF	80	0,75	0,01	1,08
365	OPC	100	0,75	0,00	0,00
	90OPC+10AF	90	0,79	0,05	5,96
	80OPC+20AF	80	0,82	0,07	8,50
$R_b = f_{ck}/q / R_r = R_b - R_{b(OPC)} / P = 100*(R_r/R_b)$					

5.3.6. Porosidad total y distribución de tamaño de poro

La Tabla 5.5 recoge los valores de porosidad total y tamaño medio de poro (4V/A) de los morteros analizados a los 2 y 365 días de curado. En la misma, se observa que la incorporación del residuo provoca un pequeño incremento en la porosidad total de los nuevos morteros, situándose este aumento en un 9,19% y 8,64% respecto al OPC, respectivamente a los 2 y 365 días para un 20% de residuo granítico.

Tabla 5.5. Porosidad total y distribución de tamaño medio de poro de los morteros a los 2 y 365 días de curado

Mortero	Porosidad total (% volumen)		Diámetro medio de poro (μm)	
	2 días	365 días	2 días	365 días
OPC	13,07	11,71	0,0948	0,0649
90OPC+10AF	14,79	12,14	0,0965	0,0628
80OPC+20AF	14,27	12,72	0,1043	0,0656

Adicionalmente, la Tabla 5.5 recoge la evolución del tamaño medio de poro, apreciándose en la misma un refinamiento del sistema poroso a medida que tienen lugar los procesos de hidratación del cemento, registrándose a los 365 días un descenso del 30,5%, 34,9% y 37,1% para un 0%, 10% y 20% de sustitución de cemento respecto a los morteros de 2 días, respectivamente. Este mayor refinamiento en los morteros con residuo granítico es consecuencia principalmente de la actividad puzolánica que tiene esta nueva adición, traduciéndose en una menor diferencia de las prestaciones mecánicas entre los nuevos morteros y el convencional a medida que aumenta el tiempo de curado (véase Figura 5.4). A su vez, este refinamiento, puede observarse visualmente en la Figura 5.6 mediante el desplazamiento que experimentan las curvas de densidad de distribución de tamaño de poro hacia tamaños más pequeños.

En la Figura 5.6 se muestran las curvas de distribución de tamaño de poro correspondientes a los morteros estudiados a 2 y 365 días. En la misma, se observa que, a los 2 días, los morteros que incorporan parcialmente el residuo granítico muestran un mayor volumen de macroporos ($\Phi > 0,05 \mu\text{m}$) que el mortero convencional disminuyendo su proporción a medida que aumenta la edad de curado. Este descenso en la fracción de los macroporos va acompañado por un aumento del volumen de los poros capilares pequeños y medianos ($0,05 < \Phi < 0,002 \mu\text{m}$), especialmente en los morteros elaborados con residuo granítico. Nuevamente,

este comportamiento observado se encuentra intrínsecamente relacionado con la actividad puzolánica que contribuye a la formación de gel C-S-H que rellena los poros a largas edades (Hewlett 1998).

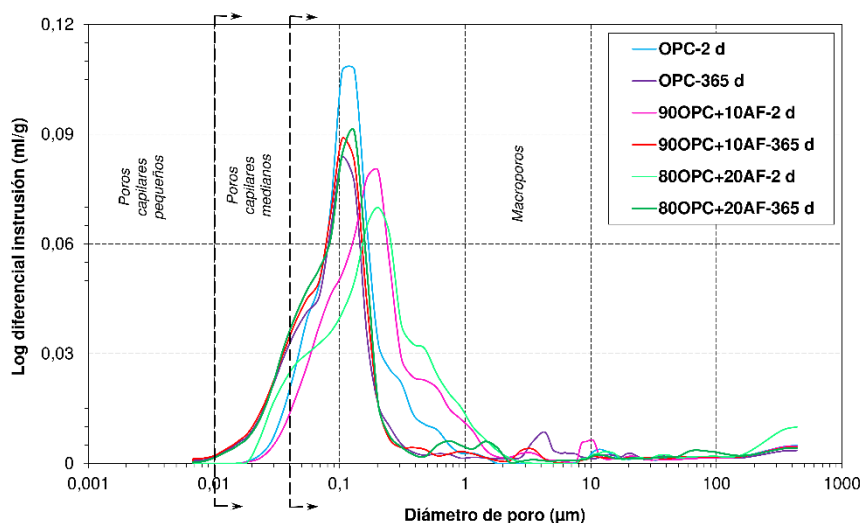


Figura 5.6. Evolución de la distribución de tamaño de poro de los morteros a los 2 y 365 días de curado

5.3.7. Caracterización de los morteros a través de TGA y DRX

La Tabla 5.6 muestra los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (TG) en los morteros curados a larga edad (365 días). En la misma, se puede observar que la pérdida total de masa (a 1000°C) disminuye en los morteros que incorporan parcialmente el residuo granítico. La cuantificación de la cantidad de gel C-S-H formado en los morteros se puede asociar con la cantidad de agua enlazada al gel C-S-H obtenida a través de TG como la pérdida de masa total menos la pérdida de masa procedente de la descomposición de la portlandita, de la etringita y de los carbonatos (Gallucci et al. 2013), considerando la mínima aportación de la etringita y que a su vez ésta descompone en el rango de ~90-130°C (Cassagnabère et al. 2009; Knapen et al. 2009) en el cual el gel C-S-H también empieza a descomponer perdiendo agua hacia 110°C (Knapen et al. 2009), se puede hacer una simplificación y considerar la tendencia en cuanto a la formación de gel C-S-H como la pérdida de

masa total menos la pérdida debida a la descomposición de la portlandita y los carbonatos. Indicar a su vez, que las diferentes fases mineralógicas del residuo granítico sin reaccionar, no contribuyen en la pérdida de peso, puesto que las fases, ortoclasa, albita, biotita y hematite, no descomponen en el rango de 25-1000°C. Por otra parte, se considera que la caolinita tampoco contribuye ya que no se observa en la curva de la derivada de peso (DTG) ninguna pérdida de peso hacia 560°C, valor en el cual perdería su agua de constitución (véase Figura 5.7 a modo de ejemplo).

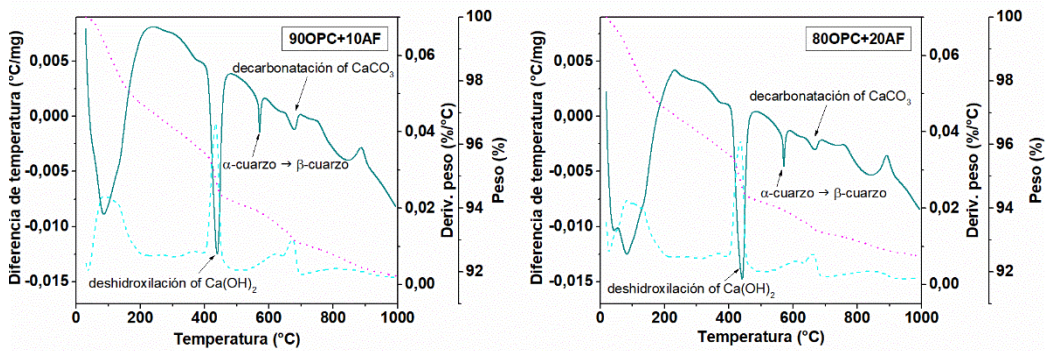


Figura 5.7. Análisis termo diferencial (línea continua), análisis termogravimétrico (línea punteada) y análisis de la derivada del peso (línea discontinua) para los morteros a los 365 días

De este modo, en la Tabla 5.6 también se puede observar una disminución de la cantidad de gel C-S-H en los morteros que incorporan parcialmente esta nueva adición, siendo a su vez este descenso respecto al OPC de un 6,24% y 12,32% en los morteros con un 10% y 20% de sustitución, respectivamente. Este descenso, se encuentra directamente relacionado con la lenta actividad puzolánica que tiene esta adición, no siendo capaz de compensar la reacción puzolánica (adición + $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow$ gel C-S-H), el volumen de gel C-S-H que se forma a partir de los silicatos presentes en el cemento del mortero sin adición, el cual tiene un mayor contenido inicial de alita y belita para formar dicho gel. No obstante, este descenso es inferior al 10% y 20% de sustitución de cemento, lo cual indica que se está formando gel C-S-H por la reacción puzolánica. Estos resultados están en consonancia con la pérdida de

prestaciones mecánicas y la evolución de la distribución de tamaño de poro de los morteros con adición.

Tabla 5.6. Contenido de portlandita y pérdida total de peso de los morteros a los 365 días

Parámetro	Mortero		
	OPC	90OPC+10AF	80OPC+20AF
P_p = Pérdida de peso debido a la descomposición de Ca(OH)_2 (% peso)	1,87	1,50	1,44
P_c = Pérdida de peso debido a la descomposición de CaCO_3 (% peso)	1,55	1,38	1,16
P_p+P_c = Pérdida de peso debido a la descomposición ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$) (% peso)	3,42	2,88	2,60
P_T = Pérdida total de peso a 1000 °C (% peso)	9,00	8,11	7,49
$P_{C-S-H \text{ gel}} = P_T - (P_p+P_c)$ = Pérdida de peso debido a la liberación del agua enlaza durante la descomposición del gel C-S-H (% peso)	5,58	5,23	4,99

Por otra parte, respecto al contenido total de portlandita, Ca(OH)_2 , obtenido a partir de la curva termogravimétrica como la suma de la pérdida de peso debida a la descomposición de la portlandita en el rango de temperatura de 400-480°C y la pérdida de peso entre 480-715°C debida a la descomposición de los carbonatos, considerando éstos procedentes de la carbonatación de la portlandita en contacto con el CO_2 de la atmósfera, se observa que el contenido de la misma disminuye con el porcentaje de incorporación de la nueva adición. Este descenso se sitúa respecto al mortero de referencia (OPC) en un 15,82% y 24,02% para un 10% y 20% de sustitución, respectivamente. El descenso en el porcentaje de portlandita es superior al porcentaje de sustitución del cemento y por tanto superior a la disminución de silicatos presentes en el cemento que van a formar portlandita como producto secundario de las siguientes reacciones: $\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H gel} + \text{Ca(OH)}_2$

y $C_2S + H_2O \rightarrow C-S-H \text{ gel} + Ca(OH)_2$. Esto pone de relieve la ligera actividad puzolánica de este residuo a largas edades como consecuencia del consumo de portlandita por parte de la reacción puzolánica, de igual manera que se ha visto en la formación de gel C-S-H obtenido como la pérdida total menos la pérdida de portlandita y carbonatos.

Este efecto en el contenido de portlandita no ha sido observado previamente por Elmoaty (Abd Elmoaty 2013) que observaba que para un porcentaje de 7,5% y 15% de polvo de granito no existía un cambio significativo en el contenido de portlandita.

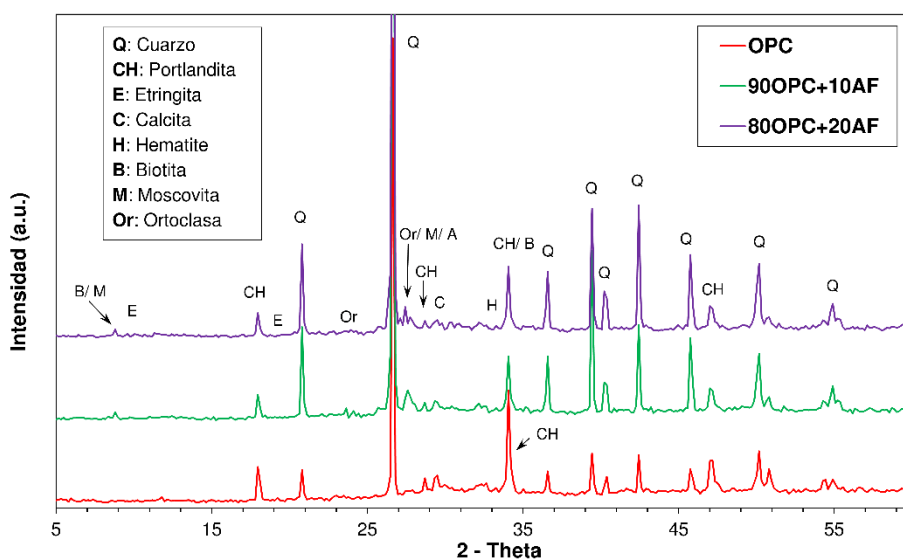


Figura 5.8. Difractogramas de los morteros a 365 días

La Figura 5.8 muestra las fases cristalinas identificadas en los morteros estudiados a 365 días. Las principales fases mineralógicas encontradas han sido: a) portlandita, calcita y etringita resultantes del proceso de hidratación del cemento; b) moscovita, ortoclasa y albita procedentes del residuo granítico (Figura 5.1); y c) cuarzo cuyo origen se encuentra en la arena normalizada empleada en la fabricación de los morteros, así como en la adición. Debido al carácter poco cristalino de los gels C-S-H no han sido posible identificarlos mediante esta técnica.

Por otro lado, la figura anterior pone de relieve que la incorporación de la adición no provoca una modificación mineralógica en los productos finales resultantes de la hidratación del cemento. Sin embargo, en la Figura 5.8 se observa de forma de forma cualitativa una disminución de la intensidad de los picos de portlandita encontrándose en consonancia con los resultados obtenidos previamente por el análisis termogavimétrico (Tabla 5.6).

5.3.8. Microestructura

La Figura 5.9 muestra la microestructura de los morteros a los 365 días de curado. En la misma, se observa que la incorporación parcial de lodos de granito no influye negativamente en la homogeneidad de la matriz, encontrándose mayoritariamente en todas ellas gel C-S-H, placas de portlandita, etringita y arena. En cuanto a los nuevos morteros (90OPC+10AF y 80OPC+20AF), se aprecian pequeños restos de la adición como consecuencia de la lenta reacción puzolánica que tienen estos lodos. Este mecanismo de reacción provoca la ruptura de los enlaces de unión Si-O y Al-O del lodo granítico debido al ataque de los iones hidróxido (OH^-) y a la reacción de los aniones de silicio y aluminio con los cationes Ca^{2+} , dando lugar a geles C-S-H que se sitúan sobre la superficie del residuo (AF_i) (Hewlett 1998).

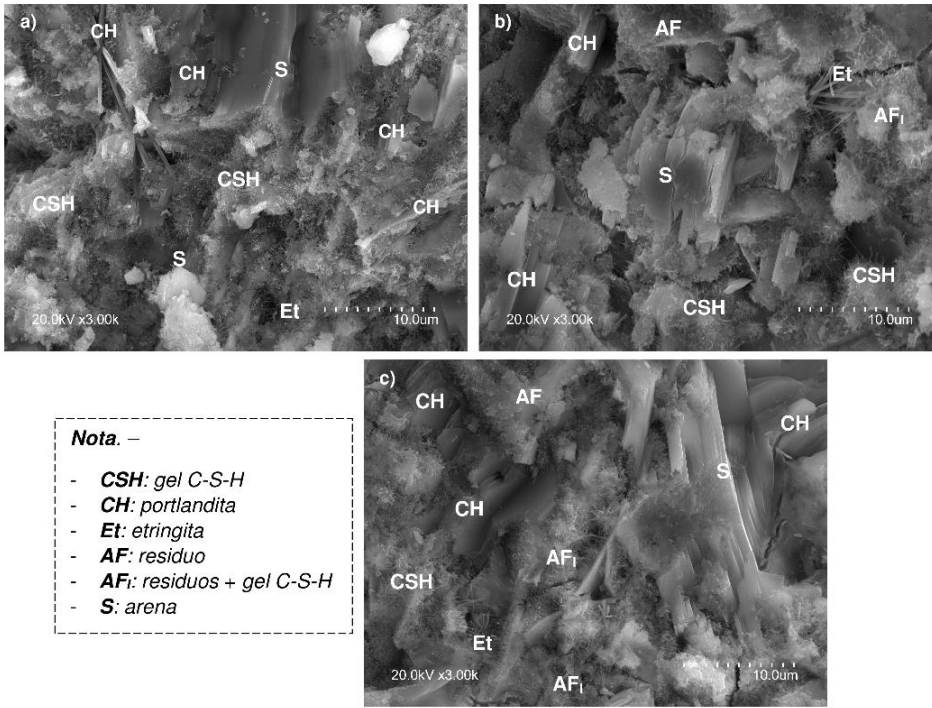


Figura 5.9. Morfología de los morteros a los 365 días (x3000): a) OPC; b) 90OPC+10AF; y c) 80OPC+20AF

La Figura 5.10 muestra la morfología de los silicatos cálcicos hidratados (geles C-S-H) responsables de conformar una matriz densa, compacta, continua y resistente. En la misma, se observa que los geles C-S-H presentan como común denominador una estructura fibrilar, correspondiente según la clasificación propuesta por Diamond (Diamond 1976) a los geles tipo I. Asimismo, esta morfología fue observada previamente en pastas maduradas de OPC por Fonseca y Jennings (Fonseca and Jennings 2010) que pusieron de relieve que la morfología de los geles estaba más fuertemente influenciada por las condiciones de secado que por la edad de la pasta.

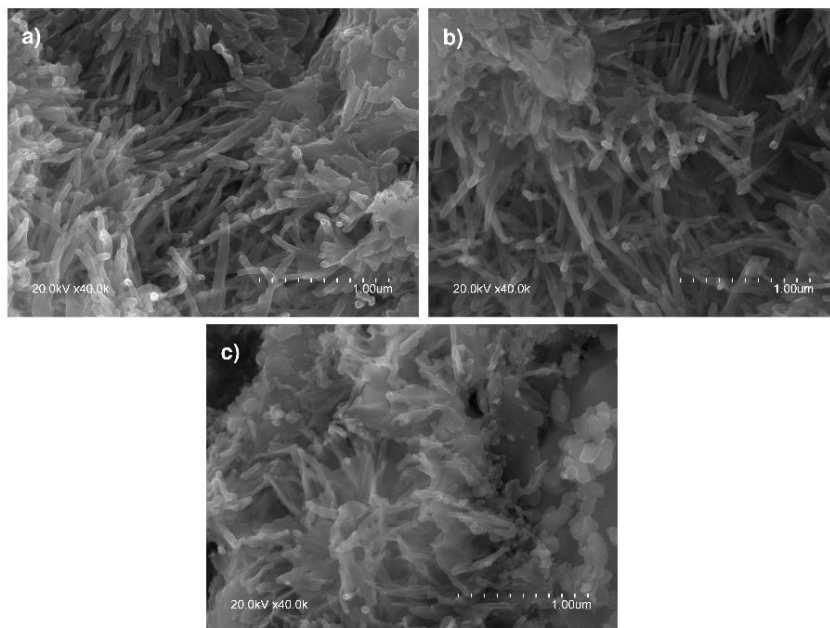


Figura 5.10. Morfología de los geles C-S-H (X40000): a) OPC; b) 90OPC+10AF; y c) 80OPC+20AF

La relación calcio-silicio (C/S) de los geles C-S-H es de 1,96 y 1,85 para el mortero de referencia (OPC) y los morteros con lodos de granito (90OPC+10AF y 80OPC+20AF) respectivamente, no observándose variación significativa entre los cementos analizados y encontrándose ambas dentro los valores normales 1,2 – 2,3 (Hewlett 1998).

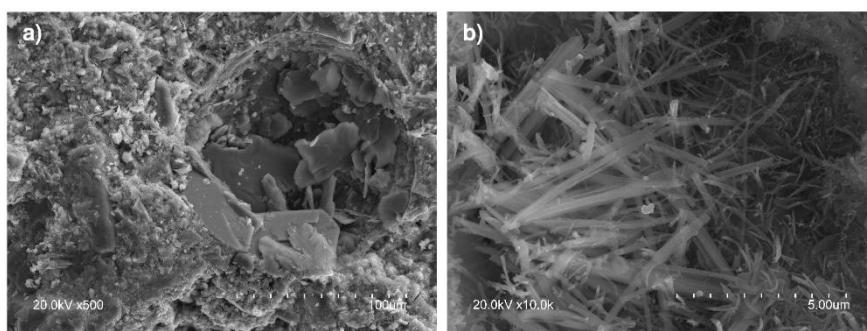


Figura 5.11. Morfología de los productos de hidratación: a) Portlandita (x500); y Etringita (x10000)

La Figura 5.11 muestra dos micrográficas en las que se observa la morfología típica de la portlandita (CH) caracterizada por presentar una forma cristalina alargada y hexagonal con sus bordes bien definidos y de la etringita (Et) en forma de cristales aciculares “aspecto de erizo” (Medina et al. 2012a).

Finalmente, indicar que se observó en todos los morteros una menor cantidad de etringita comparada con los otros productos de hidratación (geles C-S-H y CH). Las manifestaciones se encontraron de manera puntual y en pequeñas cantidades, localizándose prioritariamente en el interior de los poros, que junto a las fisuras son los lugares en los que habitualmente se forma, como consecuencia de las condiciones específicas de presión y existencia de distintos iones y especialmente $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ que requieren para su formación (Taylor et al. 2001).

5.4. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados mostrados y de la discusión de los mismos han sido los siguientes:

- Los nuevos cementos que incorporan un 20% de residuo granítico pueden ser catalogados como cementos puzolánicos tipo IV/A (11-35%).
- Los cementos que incorporan parcialmente un 10% y 20% en peso de AF, cumplen los requisitos químicos (cloruros, sulfatos y puzolanidad) exigidos por la norma UNE EN 197-1.
- La adición de un 10% y 20% de AF en las pastas de cemento provoca una reducción de un 28% y 19% en el tiempo inicial de fraguado respecto a las pastas con el OPC, respectivamente. No obstante, las nuevas pastas de cementos diseñadas cumplen con el requisito exigido por la normativa UNE EN 197-1, para el tiempo mínimo inicial de fraguado.
- La incorporación de AF origina un incremento de la demanda de agua, siendo éste inferior al 4,5% respecto a las pastas con el OPC para un 20% de sustitución.
- Los nuevos cementos eco-eficientes cumplen con los requisitos exigidos de estabilidad de volumen en la norma UNE EN 197-1.

- Las prestaciones mecánicas de los morteros con lodos de granito disminuyen con el porcentaje de sustitución respecto al mortero convencional. Estas diferencias prestacionales se ven reducidas con el tiempo de curado debido a la lenta actividad puzolánica que manifiesta esta tipología de adición. No obstante, los morteros diseñados cumplen con los requisitos mecánicos exigidos en la norma UNE EN 197-1 para cementos de clase resistente 42.5 MPa.
- La baja actividad puzolánica de los lodos de granito provoca que los morteros con adición curados a 365 días experimenten un mayor descenso en la porosidad total y diámetro medio de poro respecto a los 2 días de curado que el experimentado en los morteros convencionales (OPC). Adicionalmente, esta baja actividad provoca que el contenido de portlandita sea ligeramente inferior que en los morteros convencionales.
- La adición de AF no provoca cambios en la morfología de los productos de hidratación (gel C-S-H, portlandita y etringita), ni afectan significativamente a la relación C/S de los geles C-S-H formados.

Como resumen de lo expuesto anteriormente, los residuos obtenidos en el proceso de corte del granito podrían ser utilizados en el diseño de nuevos cementos ecoeficientes con menor contenido de clínker para la fabricación de cementos tipo II/A y tipo IV/A, con los consiguientes beneficios económicos, sociales y medioambientales que ello conllevaría.

INFLUENCIA DEL RESIDUO GRANÍTICO
EN LA HIDRATACIÓN Y PRESTACIONES
FINALES DE CEMENTOS BINARIOS:
ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Enviado a ACI Materials Journal

G. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina

6. INFLUENCIA DEL RESIDUO GRANÍTICO EN LA HIDRATACIÓN Y PRESTACIONES FINALES DE CEMENTOS BINARIOS: ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Resumen

El uso de materiales cementantes suplementarios (SCMs) como sustitución parcial de cemento está actualmente en auge, debido a los beneficios medioambientales que suponen. El presente trabajo analiza el efecto de la utilización de residuos graníticos como SCMs en la hidratación de nuevos cementos, así como el efecto en las prestaciones mecánicas, además de evaluar el grado en el que influye cada uno de los factores que intervienen en el comportamiento mecánico mediante un análisis multivariante (MANOVA). Los resultados indican que no se producen fases de hidratación diferentes a los encontrados en una pasta de cemento patrón, siendo el gel C-S-H formado similar al de la pasta control con una longitud media de cadena similar. A su vez, se observó un pequeño descenso de las prestaciones mecánicas con la adición del 20% de residuo y un pequeño refinamiento de tamaño de poro, acompañado de una menor cantidad de gel C-S-H en las pastas con residuo granítico. Respecto al análisis estadístico, se puso de manifiesto que los factores (incorporación del residuo y edad) tienen un efecto significativo sobre las variables dependiente (prestaciones mecánicas), mientras que la interacción de estos factores no influye de un modo significativo sobre las variables. Finalmente, se registró que la diferencia de media de las prestaciones mecánicas entre grupos del factor edad es más significativa a mayores edades en las pastas que incorporan el residuo granítico que en las pastas convencionales debido principalmente a la acción puzolánica del mismo.

Palabras clave: *Reciclado, granito, cemento, hidratación, prestaciones*

6.1. INTRODUCCIÓN

La industria minera es un importante sector dentro de la economía española. En concreto la industria de las rocas ornamentales supone el 14% del total de la producción minera española en el año 2015 gobierno de España (Secretaría Técnica General 2015). A nivel europeo, España es uno de los productores más importantes de rocas ornamentales junto con otros países como Italia, Grecia, etc. (Galetakis and Soutana 2016) y a nivel mundial España se situó en el 2013 como el séptimo país productor de rocas ornamentales después de China, India, Irán, Turquía, Italia y Brasil (Marchán et al. 2017). Dentro de la industria de las rocas ornamentales, la producción más importante se centra en la caliza, pizarra, mármol y granito, representando el granito el 16,7% de la producción nacional.

Esta industria, es una de las fuentes que más residuos generan, produciéndose tanto residuos sólidos como lodos. Los residuos sólidos se producen en la primera etapa durante la extracción y el corte de los bloques para obtener las dimensiones requeridas, siendo rechazados los que no cumplen los requisitos exigidos. En una posterior etapa de procesado y pulido se producen más residuos sólidos y lodos (material semi-líquido que contiene las finas partículas de polvo de las rocas ornamentales y agua proveniente del sistema de refrigerado en las máquinas de corte y pulido), siendo estos últimos decantados y acumulados en balsas. Actualmente, estos residuos suponen un problema medioambiental debido a la enorme superficie que ocupan tanto en las plantas de procesado como en los vertederos, así como los costes económicos del transporte y pago de tasas de vertido. A su vez, suponen un riesgo para la salud humana como consecuencia de las finas partículas en suspensión presentes en estos lodos que pasan al aire por efecto de la evaporación del agua con el paso del tiempo. Estos hechos junto con las políticas encaminadas a la sostenibilidad, aprovechamiento y reciclado de materiales, fomentan las investigaciones enfocadas en la valorización de esta tipología de residuos dentro de la estrategia de Economía Circular.

En la actualidad, los trabajos existentes con esta tipología de residuos se han centrado en la valorización de los residuos de caliza, mármol y granito dentro del sector de los materiales de la construcción. En particular, los residuos de la industria del granito según las revisiones bibliográficas realizadas por Rana et al. (Rana et al. 2016) y Galetakis et al. (Galetakis and Soutana 2016), se han valorizado principalmente en la fabricación de hormigones, empleando estos residuos como áridos gruesos y finos, así como arena, y en menor proporción, para reemplazar el cemento como SCM en la fabricación de hormigones y morteros. Todos estos trabajos se centran en el estudio de las propiedades mecánicas y/o durables y en el caso de los hormigones también en las propiedades en estado fresco (trabajabilidad).

Respecto al uso de lodos de granito como sustitución parcial del cemento (SCM) en el diseño de hormigones, algunos autores (Abukersh and Fairfield 2011) encuentran prestaciones mecánicas favorables para valores de 30% sustitución de cemento por residuo granítico; mientras que otros (Abd Elmoaty 2013) reportan ligeras mejoras en las prestaciones mecánicas para porcentajes de sustitución del 5% y un efecto muy negativo para porcentajes superiores (7,5%, 10% y 15%). Estos autores asocian las mejoras en las prestaciones mecánicas para el porcentaje óptimo de reemplazo a un efecto filler y no puzolánico.

En cuanto al diseño de morteros, Mármol et al. (Mármol et al. 2010) reportaron resistencias a compresión similares al mortero de albañilería patrón para porcentajes de sustitución de cemento por polvo rojo de granito de 5 y 10% y disminuyendo las mismas para porcentajes $\geq 20\%$. Sin embargo, Ramos et al. (Ramos et al. 2013) en su estudio sobre morteros con reemplazos de cemento de 5 y 10% con lodos de granito de diferente granulometría observaron un efecto negativo en las prestaciones mecánicas, siendo casi insignificante el mismo para la muestra de lodo de granito con menor tamaño de partícula.

En este escenario internacional, se observa la existencia de una gran laguna científica en el conocimiento de la hidratación de cemento utilizando residuo

granítico como SCM. Por este motivo, el presente trabajo de investigación es novedoso, al tratar de analizar el proceso de hidratación de estos nuevos cementos mediante la utilización de diferentes técnicas instrumentales como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), análisis termodiferencial y termogravimétrico (ATD, TGA), espectroscopia de resonancia magnética nuclear de sólidos en ángulo mágico (MAS NMR) y porosimetría de intrusión de mercurio (MIP). Simultáneamente, se evaluó el efecto de la incorporación de estos lodos en las prestaciones mecánicas (resistencia a compresión y flexión) a diferentes edades de curado. Finalmente, se analiza estadísticamente la influencia que tienen los factores en el comportamiento mecánico de las pastas mediante la realización de un análisis multivariante (MANOVA) y el establecimiento de correlaciones bivariadas entre las variables.

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1. *Materiales*

El residuo granítico empleado procede del proceso industrial de producción de roca ornamental de granito de Quintana de la Serena perteneciente a la comunidad autónoma de Extremadura en España. Este residuo es el polvo originado durante el proceso de corte, el cual se mezcla con el agua usada en las máquinas de corte formando un lodo. Este lodo fue inicialmente secado en el laboratorio, obteniéndose un polvo fino con un tamaño de partícula menor de 90 μ m. La caracterización mineralógica y composicional por DRX y FRX realizada previamente (Medina et al. 2017b), indica que se trata de un residuo con un alto contenido en SiO₂ y Al₂O₃ (~85% peso) y bajo contenido de CaO (~2% peso), con una composición mineralógica formada por feldespatos (ortoclasa y albita), arcillas (caolinita), micas (moscovita, biotita y chamosita), cuarzo y hematite. A su vez, el estudio de la sílice reactiva muestra un porcentaje del 22,4% en peso.

El cemento utilizado fue un cemento comercial español tipo CEM I 42.5 R, el cual cumple con los requerimientos de la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c). Su

composición química, expresada en forma de óxidos, era : 59,37% de CaO, 20,26% de SiO₂, 4,61% de Al₂O₃, 4,14% de SO₃, 3,35% de MgO, 2,44% de Fe₂O₃ y CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, MgO, Fe₂O₃ y otros óxidos en cantidades minoritarias respectivamente (Medina et al. 2017a).

A partir de este residuo granítico, denominado de aquí en adelante como AF, fue preparado un cemento con adiciones en el que se reemplazó un 20 % en peso de cemento por el residuo AF. Posteriormente, se preparó una pasta de cemento con una relación agua/cemento de 0,5.

6.2.2. Metodología y técnicas de caracterización

La caracterización mineralógica por DRX fue medida entre $2\theta = 5$ y 60° con un equipo Bruker D8 Advance equipado con un detector Lynxeye, operando a 30 mA y 40 kV.

Los espectros FT-IR fueron realizados utilizando el método de preparación de pastilla que consiste en mezclar un 1 mg en 300 mg de KBr y se registraron con un espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR operando en el rango del infrarrojo medio entre 4000 y 400 cm⁻¹.

El análisis termodiferencial (ATD) y termogravimétrico (TGA) fue llevado a cabo con un TA instrument SDTQ600 thermal analyser calentando las muestras desde 20 a 1000 °C a razón de 10 °C/min en atmósfera dinámica de nitrógeno. Los resultados de esta técnica serán expresados por gramo de masa calcinada, esto es, cemento calcinado a 1000 °C en consonancia a lo propuesto por Galán et al. (Galan et al. 2012).

Los espectros de ²⁹Si en estado sólido de resonancia magnética nuclear en ángulo mágico (²⁹Si MAS NMR) fueron llevados a cabo con un Bruker Avance-400 (9,4T), operando a la frecuencia de 79,4 MHz para el ²⁹Si. Las muestras fueron registradas con un pulso de $\pi/2$ de 5 μ s, tiempo de espera entre scans de 10 s, velocidad de rotación de 6 kHz y 400 scans. Los desplazamientos químicos fueron referidos a caolín ($\delta = -91,5$ ppm) respecto al TMS.

El estudio de la resistencia a compresión y flexotracción de las pastas con un 20% en peso de residuo granítico fue evaluado para probetas prismáticas de 1 x 1 x 6 cm. A las 24 h de su fabricación fueron desmoldadas y curadas a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y humedad relativa del 100% a 28, 56, 90, 120 y 180 días de curado. Asimismo, indicar que solo a 180 días estudiará la hidratación de la 20% pastas con adición y la pasta de referencia.

La distribución de tamaño de poro de los morteros fue analizada por un porosímetro de mercurio marca Micromeritics Autopore IV 9500 que alcanza una presión de 33.000 psi (227,5 MPa), lo que equivale a tamaños de poro en el rango de 0,006 – 175 μm . Esta determinación fue realizada según la norma ASTM D 4404 (American Society for Testing and Materials 2004).

6.2.3. Análisis estadístico

La realización del análisis estadístico requiere la comprobación de la normalidad de las variables dependientes (resistencia a compresión y tracción) que se deseen analizar. Este ítem es alcanzado mediante el análisis de la desviación estándar de asimetría y la curtosis, y el p-valor obtenido en la prueba de normalidad de Shapiro – Wilk (Razali and Wah 2011; Shapiro and Wilk 1965). La relación de la curtosis y su error estándar puede ser empleado como un test de normalidad, teniendo en cuenta que valores entre -2 y 2 corresponde a una distribución normal. En este mismo sentido también puede ser empleado la relación entre asimetría y su error estándar. Adicionalmente, una variable sigue también una distribución normal si el p-valor obtenido en la prueba de normalidad de Shapiro – Wilk es mayor a 0,05.

El análisis de multivarianza (MANOVA) fue utilizado para evaluar los resultados obtenidos, permitiendo estudiar de forma simultánea la influencia de todos los factores (edad y porcentaje de sustitución), así como sus interacciones en las prestaciones mecánicas observadas a nivel macroscópico. Otra de las hipótesis que deben de cumplirse para llevar a cabo este tipo de tratamiento es comprobar la igualdad de varianza mediante la prueba de LEVENE, observándose que se cumple

la misma al presentar las propiedades mecánicas un grado de significancia mayor 0.05. Posteriormente, para cada pasta analizada (OPC y OPC+20AF) se estudió las diferencias entre los niveles de un mismo factor (edad), utilizando el método de comparaciones múltiples de Tukey.

En este estudio estadístico se ha trabajado con un nivel de significación $\alpha = 0,05$, lo que significa que aquellos factores cuyo p-valor sea inferior a 0,05 se considera que tienen un efecto significativo en el resultado obtenido.

Adicionalmente se llevó a cabo el establecimiento de correlaciones bivariadas entre las variables (resistencia a compresión y flexión, porosidad total, tamaño medio poro, macroporos, poros capilares, poros capilares medianos y poros capilares pequeños) identificando la existencia de una correlación a partir del coeficiente de Pearson con un grado de significancia del 5%.

Finalmente, indicar que para este análisis estadístico se ha empleado el programa IBM SPSS Statistics versión 22.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Caracterización de la mezcla anhidra

La composición química del cemento binario que incorpora un 20% de adición expresada en óxidos se caracteriza por estar constituido por CaO (46,97%), SiO₂ (32,13%), Al₂O₃ (6,49%), SO₃ (3,31%), MgO (3,12%), Fe₂O₃ (2,67%) y otros óxidos minoritarios (5,31%). Asimismo, la composición mineralógica del nuevo cemento consta de las fases mineralógicas típicas de un cemento convencional (alita, belita, C₃A, C₄AF y yeso) así como las presentes en el residuo granítico incorporado (moscovita, cuarzo, biotita, hematite, caolinita, chamosita y ortoclasa).

En la Figura 6.1 se muestra el espectro de FT-IR del cemento, en la que se observa bandas debidas a: i) fases propias del cemento localizadas a: 1151, 1003, 667 y 600 cm⁻¹ para el yeso, a 1151, 1116 y 1095, 660, 600 cm⁻¹ para la basanita, a 934, 845, 523 y 462 cm⁻¹ para la alita y/o belita, a 935, 600, 443 cm⁻¹ y el hombro a 845 cm⁻¹

para el C_4AF , a 523 cm^{-1} para el C_3A ; ii) fases del residuo granítico localizadas a: 3645 , 3434 y 1151 cm^{-1} para la moscovita, a 3645 , 3434 1003 y 462 cm^{-1} para la caolinita, a 3434 , 1095 , 616 y 462 cm^{-1} para la chamosita, 1151 , 796 y 775 cm^{-1} para el cuarzo, a 616 y 462 cm^{-1} para la ortoclasa, a 1003 y 425 cm^{-1} para la albita, a 462 cm^{-1} para la biotita y finalmente a 1151 , 1116 y 462 cm^{-1} para el hematite. Asignación realizada de acuerdo a estudios previos (Gadsden 1975; Ghosh 1978).

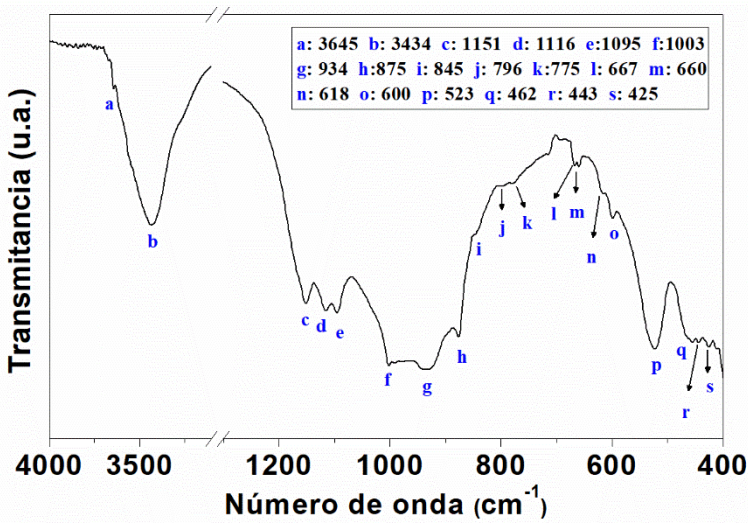


Figura 6.1. FT-IR del cemento anhidro con un 20% en peso de residuo granítico

La Figura 6.2 muestra el espectro de ^{29}Si MAS NMR del residuo granítico. En la misma se observa una señal ancha entre -83 y -114 ppm que indica que el residuo granítico está formado por una matriz de silicatos y aluminosilicatos amorfos caracterizada en el espectro por componentes hacia -83 , -87 , -90 , -93 , -96 , -99 , -105 , -109 y -114 ppm . De acuerdo a estudios previos por ^{29}Si MAS NMR, los silicatos y aluminosilicatos presentan diferentes desplazamientos químicos solapados entre ellos en función de las unidades Q^n ($n \leq 4$) que lo conforman, donde Q^n es la abreviatura de $\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_n (\text{O}-\text{M})_{4-n}$ unidad, expresando n el número de oxígenos compartidos y $4-n$ el número de oxígenos no compartidos, los cuales sirven de coordinación a la red modificada por el catión M (Murdoch et al. 1985). Cuando el catión M es el Si estamos en el caso de los silicatos: monosilicatos, (unidades Q^0),

disilicatos o unidades de principio de cadena (Q^1), de mitad de cadena (Q^2), ramificaciones en el plano (Q^3) y entrecruzamiento tridimensional de la estructura (Q^4), los cuales presentan desplazamientos químicos entre -90 a -120 ppm (Lippmaa et al. 1980). Mientras que si el catión M es el Al que se encuentra en la segunda esfera de coordinación de los diferentes entornos del Si, estamos en el caso de los aluminosilicatos, que se describen simplificadaamente como unidades Q^n (mAl) con $1 \leq m \leq n$, donde Q representa las unidades SiO_4 , m el número de AlO_4 unidos a dichos tetraedros SiO_4 y n el número de oxígenos que conectan cada tetraedro, esto es, el número de oxígenos compartidos con los átomos de Si y/o Al adyacentes. La sustitución de Si por Al, se traduce en desplazamientos químicos a valores menos negativos, de aproximadamente 5 ppm por cada Si sustituido. Así, los tectosilicatos que son unidades $Q^4 = Q^4(0Al) = Si(-OSi)_4$ presentan señales en el rango de -101,5 a -116,5 ppm y a medida que se produce el reemplazamiento de los enlaces Si-O-Si por Si-O-Al en los aluminosilicatos, los desplazamientos químicos empiezan a ser menos negativos, de modo que las unidades $Q^4(1Al) = Si(-OAl)_1(-OSi)_3$, $Q^4(2Al) = Si(-OAl)_2(-OSi)_2$, $Q^4(3Al) = Si(-OAl)_3(-OSi)_1$ y $Q^4(4Al) = Si(-OAl)_4$ aparecen entre -97,5 a -107 ppm, -93 a -102, -88 a -97 y -80 a -90,5 ppm, respectivamente (Murdoch, Stebbins and Carmichael 1985).

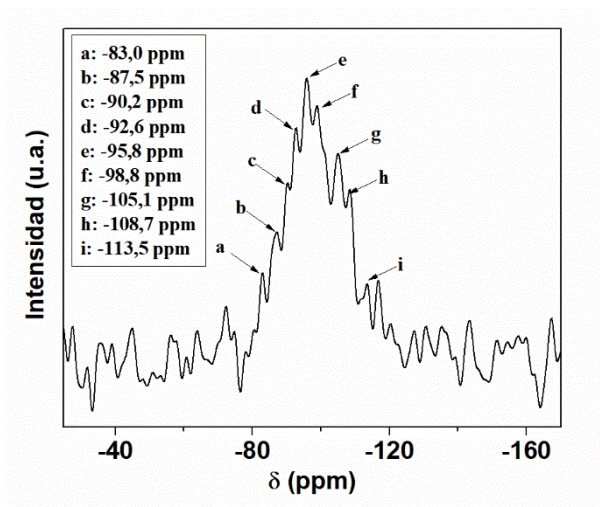


Figura 6.2. Espectro de ^{29}Si MAS NMR del residuo granítico

De modo que las señales observadas a -113,5 y -108,7 ppm se deben a tectosilicatos, unidades $Q^4(0Al)$, del cuarzo identificado previamente por DRX. Las señales a -105,1, -98,8 y -95,8 ppm correspondientes las dos primeras a unidades $Q^4(1Al)$ y la última a unidades $Q^4(2Al)$ se deben al feldespato alcalino ortoclasa (Lippmaa et al. 1980; Murdoch et al. 1985). A su vez, la señal a -105,1 -95,8 y -92,6 ppm correspondientes las dos primeras a unidades $Q^4(1Al)$ y la última a unidades $Q^4(2Al)$ al feldespato albita (Kirkpatrick et al. 1985; Lippmaa et al. 1980; Murdoch et al. 1985). Finalmente, las tres señales a -90,2, -87,5 y -83,0 ppm se deben a micas, concretamente a la moscovita y corresponden a unidades Q^3 , $Q^3(1Al)$ y $Q^3(2Al)$, respectivamente (Sanz and Serratos 1984). Otras fases detectadas por DRX no son observadas claramente en el espectro de ^{29}Si debido al amplio solapamiento de las señales $Q^n(mAl)$, como es el caso de la caolinita que teóricamente presenta señal hacia -91,3 ppm.

6.3.2. Estudio de las pastas hidratadas

6.3.2.1. Por DRX

Los difractogramas de rayos X de las pastas con 0 y 20 % en peso de residuo granítico a 180 días se muestran en la Figura 6.3, no observándose cambios en los productos de hidratación cristalinos formados por efecto de la adición del residuo granítico. Así en ambas pastas se observa la formación de etringita, portlandita, hemicarboaluminato cálcico y calcita. Este resultado se encuentra en concordancia con el encontrado previamente por Elmoaty et al. (Abd Elmoaty 2013). A su vez en la pasta OPC+20AF se observan algunas fases cristalinas poco reactivas como son la moscovita, ortoclasa, albita y cuarzo presentes en el residuo granítico inicial.

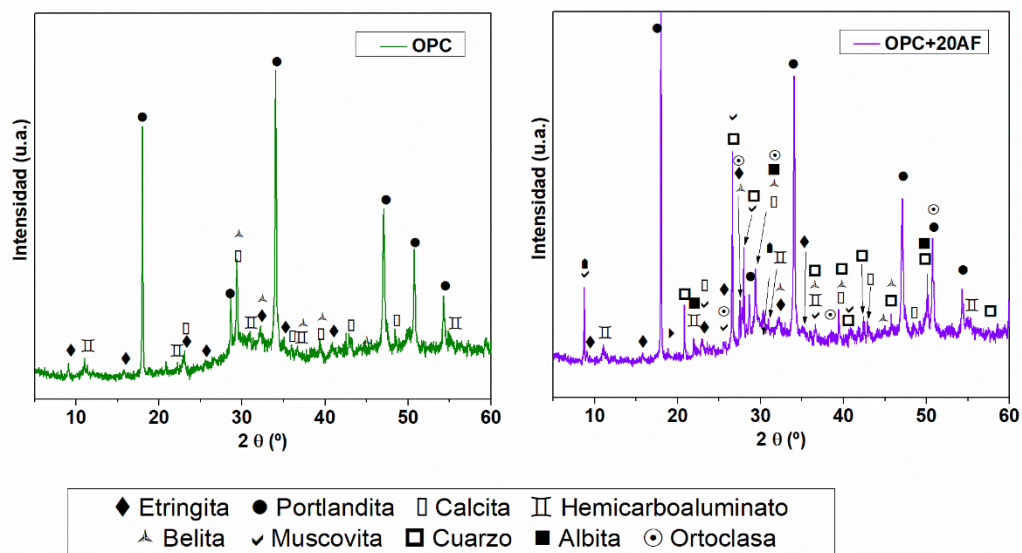


Figura 6.3. Difractograma de rayos X de las pastas hidratadas de cemento con 0 y 20% en peso de residuo granítico a 180 días

El efecto de la adición del residuo granítico en la formación de gel C-S-H producido mediante la hidratación de los silicatos del cemento y la reacción puzolánica (reacción de la sílice amorfa del residuo granítico y la portlandita) no es posible de observar por DRX debido a la naturaleza prácticamente amorfa del gel C-S-H.

6.3.2.2. Por FT-IR

En la Figura 6.4 se muestran los espectros de FT-IR de las pastas con 0 y 20 % en peso de residuo granítico, no observándose en ambos espectros diferencias significativas en las dos bandas más características del gel C-S-H, identificándose una banda a 978 cm^{-1} debida al modo de vibración de tensión de los enlaces Si-O del gel y asociada a las unidades Q^2 del gel C-S-H según Yu et al. (Yu 1999) y otra banda a 534 cm^{-1} debida a la deformación de los enlaces Si-O del gel C-S-H. No obstante, en la pasta sin residuo se observa un hombro adicional a $\sim 816\text{ cm}^{-1}$ asociado según Yu et al. (Yu 1999) a las unidades Q^1 del gel. A su vez, se observan bandas a 3434 y otra a 1631 cm^{-1} , asignadas a la vibración de tensión de los enlaces O-H de las moléculas de agua de la intercapa del gel (Yu 1999) y a la vibración de deformación de las

mismas respectivamente. Además, se observa claramente las bandas debidas a otros productos de hidratación identificados también por DRX, concretamente para la etringita se registran bandas a 3642 cm^{-1} y 1118 cm^{-1} debidas a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces O-H de las moléculas de agua y a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces S-O de los grupos SO_4^{2-} , respectivamente (Trezza and Lavat 2001). Para el hemicarbonato se identifica una banda a 1118 cm^{-1} y otra a 874 cm^{-1} debidas a la vibración de tensión simétrica vibración y de deformación de los enlaces C-O del grupo CO_3^{2-} , respectivamente (Trezza and Lavat 2001). Finalmente, las bandas entre 1400 y 1500 cm^{-1} se asocian a vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces C-O de los carbonatos y la banda a 712 cm^{-1} también es debida a los carbonatos.

Por otra parte, en el espectro de la pasta con residuo granítico se observan bandas de las fases no reactivas del mismo, el doblete a 796 y 776 cm^{-1} y la banda a 668 cm^{-1} debido al cuarzo (Gadsden 1975). Las bandas de las fases mineralógicas no reactivas identificadas por DRX (albita, ortoclasa, etc.) quedan solapadas con las bandas de los productos de hidratación.

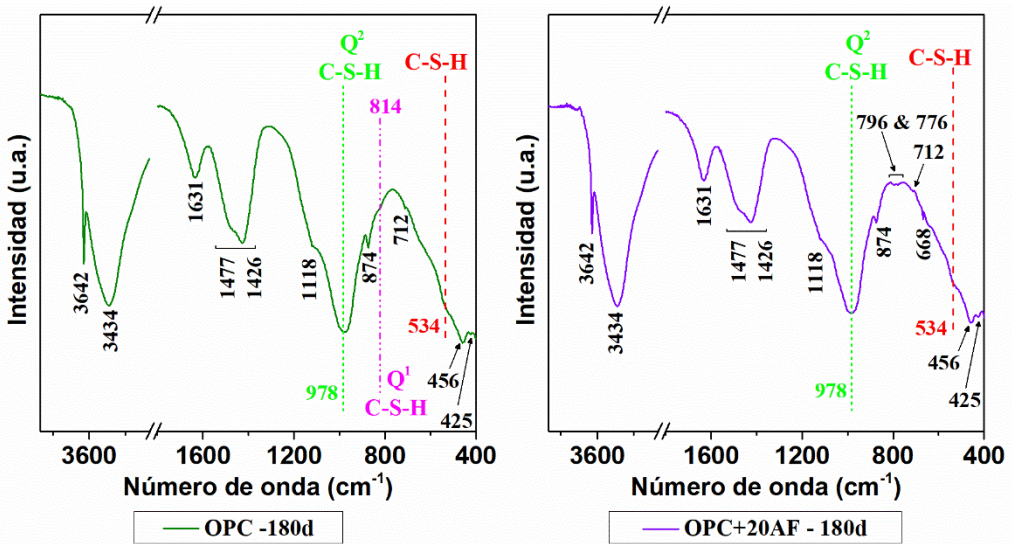


Figura 6.4. Espectros de FT-IR de las pastas hidratadas de cemento con 0 y 20% en peso de residuo granítico a 180 d

6.3.2.3. Por ^{29}Si RMN MAS

La caracterización del gel C-S-H formado en la hidratación del cemento con 0 y 20% de residuo granítico fue realizada por ^{29}Si MAS NMR (Figura 6.5). Las señales en el espectro de ^{29}Si en el rango de -67 a -77 ppm se deben a las unidades Q^0 de los silicatos anhidros (alita y belita) presentes en el cemento que han quedado sin reaccionar. Las correspondientes señales del gel C-S-H aparecen a: -79 ppm debida a las unidades Q^1 , -81. ppm debida a las unidades $\text{Q}^2(1\text{Al})$ y -85 ppm debida a las unidades Q^2 de acuerdo a estudios previos (Richardson et al. 1993).

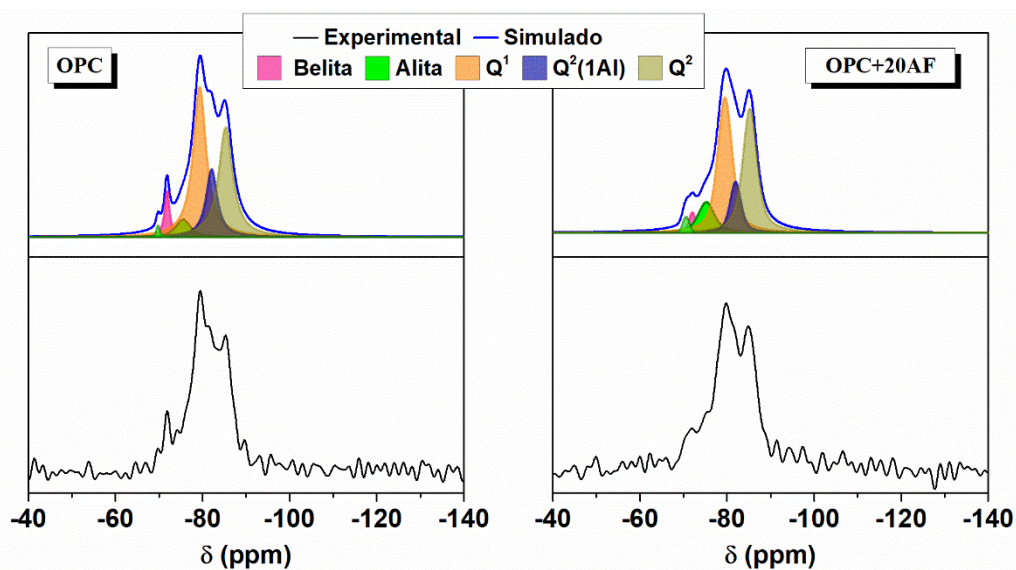


Figura 6.5. Espectros de ^{29}Si MAS NMR de las pastas hidratadas de cemento con 0 y 20% en peso de residuo granítico a 180 días

La deconvolución de los espectros de estas muestras permiten realizar una cuantificación de las diferentes unidades que componen los geles C-S-H formados. Para la pasta con 0% de residuo granítico, se obtiene geles C-S-H que presentan valores de 40,82, 15,96 y 32,37% para las unidades Q^1 , $\text{Q}^2(1\text{Al})$ y Q^2 , respectivamente. A su vez la pasta con 20% de residuo granítico presenta valores similares de Q^1 y Q^2 (38,26 y 35,86%, respectivamente) y ligeramente inferior para las unidades $\text{Q}^2(1\text{Al})$, 11,10%. Por otra parte, a partir de estas unidades se calculó

la longitud media de cadena (MCL) de los geles C-S-H de acuerdo a la ecuación propuesta por Richardson et al. (Richardson 1999), obteniéndose que los geles de ambas pastas presentan MCL similares, de 4,76 y 4,74 para las pastas con 0 y 20% de residuo granítico, respectivamente.

6.3.2.4. Por ATD/TGA

En la Figura 6.6 se muestra el ATD/TGA de las pastas con 0 y 20% de residuo granítico, observándose en ambas curvas termodiferenciales tres señales endotérmicas anchas entre: i) 100-170°C (máximos a 104°C y 154°C), ii) 400-600°C (máximo a 456°C) y iii) 600-775°C (máximo 712°C) debidas a la deshidroxilación de la etringita y gel C-S-H (Tironi et al. 2014; Zhou and Glasser 2001), deshidroxilación de la portlandita (Bhatty 1986; Pane and Hansen 2005; Scrivener et al. 2015) y descomposición de carbonatos (Pane and Hansen 2005), respectivamente.

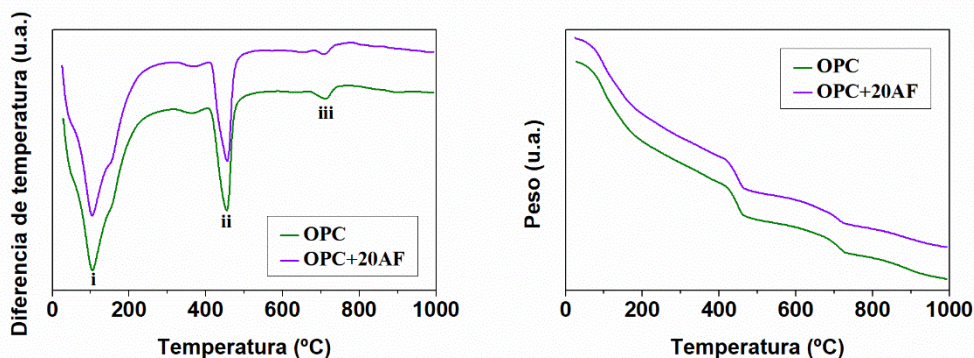


Figura 6.6. ATD (línea continua) y TG (línea discontinua) de las pastas hidratadas de cemento con 0 y 20% en peso de residuo granítico a 180 días

La actividad puzolánica puede ser seguida a través del análisis termogravimétrico (TGA), el cual permite cuantificar la cantidad de portlandita (CH) presente en el sistema bajo estudio, a partir de la pérdida de masa entre 400-600°C (rango en consonancia al propuesto por Deboucha et al. (Deboucha et al. 2017) correspondiente a la deshidroxilación de la portlandita considerando la masa molecular de la portlandita y del agua de acuerdo a la siguiente ecuación:

%portlandita = $[(\text{pérdida de masa de la portlandita}) \cdot (\text{masa molecular de } \text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{masa molecular del } \text{H}_2\text{O})] \cdot 100$ (Scrivener et al. 2015). Es importante enfatizar que la cantidad de portlandita no es un valor absoluto, estando sobreestimado debido a la pérdida de agua del gel C-S-H durante su descomposición en el mismo intervalo de temperatura (Galan et al. 2012).

En la Tabla 6.1 se presentan las pérdidas de peso en diferentes rangos de temperatura, observándose una menor pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de la portlandita (Ldp) en la pasta con adición de residuo granítico, situándose el descenso de la portlandita formada en un 14,38%.

Tabla 6.1. Pérdidas de peso durante diferentes regiones de descomposición (% en peso)

Pasta	Ldh (105-400°C)	Ldp (400-600°C)	Ldc (600-775°C)	TI (105-1000°C)
OPC	11,23	5,87	3,41	23,21
OPC+20AF	10,05	5,02	3,12	20,51
<p><i>Nota. - Ldh: pérdida de masa debido a la etringita y esencialmente a la deshidratación del gel C-S-H; Ldp: pérdida de masa debido a la deshidroxilación de la portlandita; Ldc: descomposición de carbonatos; TI: pérdida total de masa</i></p>				

Por otra parte, el cálculo del agua no evaporable o agua químicamente enlazada definida como la pérdida de masa entre 105 °C y aproximadamente 1000°C es un indicador útil del grado de hidratación de un cemento (Baert et al. 2008; Marsh and Day 1988) , esto es, de la cantidad de gel C-S-H formada, asumiendo que es una simplificación ya que por debajo de 105°C también se produce la deshidroxilación/deshidratación de otros productos de hidratados como la etringita, así como del propio gel C-S-H (Baquerizo et al. 2015; Taylor 1997). No obstante, no hay un acuerdo unánime en relación al punto de inflexión en el cual se termina el proceso de pérdida de agua evaporable y empieza el proceso de pérdida de agua químicamente enlazada (llamado aquí como temperatura de referencia, Tref). Así hay autores que indican que por debajo de 105°C e incluso desde el

principio del calentamiento de la curva TG si se considera que las muestras están completamente secas (ausencia de agua evaporable adsorbida por humedad) (Georgescu and Badanoiu 1997; Saez del Bosque et al. 2015) se empieza a perder agua químicamente enlazada o desde 60°C-80°C (Garbev et al. 2008), mientras que otros consideran que se produce por encima de 105-110°C (valores que oscilan hasta 150°C) (Escalante-Garcia 2003; Georgescu and Badanoiu 1997; Pane and Hansen 2005). A su vez, otros autores indican que aunque el gel descompone entre 110-1000°C, la mayor pérdida de masa debida a su descomposición ocurre entre ~105/110°C y el principio de la deshidroxilación de la portlandita (Bhatty 1986; Galan et al. 2012; Tironi et al. 2014), considerando únicamente la descomposición del gel en este intervalo de temperatura a pesar de que en dicho intervalo también se produce la deshidroxilación de otros posibles productos de hidratación como la etringita que lo hace hacia $117.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$ (Zhou and Glasser 2001). Por ello existen diversas metodologías que tratan de evaluar la cantidad de agua químicamente enlazada (agua no evaporable), para estimar la cantidad de agua enlazada al gel C-S-H, asumiendo siempre que son simplificaciones y que no corresponden con la cantidad total del gel C-S-H. La mayoría de ellas asume que hasta 105°C se produce la pérdida de agua evaporable adsorbida. Entre las metodologías descritas para el cálculo del agua enlazada al gel C-S-H en la bibliografía se encuentran las siguientes: 1) “C-S-H agua combinada”, y determinada como la pérdida de masa entre T_{ref} y el principio de deshidroxilación de la portlandita en la curva TG con $T_{\text{ref}} = 110^\circ\text{C}$ (Galan et al. 2012; Tironi et al. 2014) y 150°C (Jitendra and Narayanan 2009); 2) “agua enlazada” o “agua no evaporable” y calculada como la pérdida de masa entre T_{ref} y 900°C con $T_{\text{ref}} = 105^\circ\text{C}$ (Tixier et al. 1997) o $T_{\text{ref}} = 150^\circ\text{C}$ (Escalante-Garcia 2003); 3) “agua químicamente enlazada en el gel C-S-H” o “agua no evaporable”, y determinada como la pérdida de masa entre T_{ref} y 1000°C menos la pérdida de masa debida a la deshidroxilación de la portlandita con $T_{\text{ref}} = \text{temperatura ambiente}$ (Georgescu and Badanoiu 1997) o $T_{\text{ref}} = 105^\circ\text{C}$ (Lilkov and Stoitchkov 1996; Marsh and Day 1988); y 4) “agua unida al gel C-S-H” y calculada como la pérdida de masa entre T_{ref} y 1000°C menos la pérdida de masa debida a la

deshidroxilación de la portlandita y la debida a la descomposición de los carbonatos con T_{ref} = temperatura ambiente (Sáez del Bosque et al. 2015).

En la Tabla 6.2 se presenta la pérdida de peso debida a la descomposición del gel C-S-H, i.e., el agua químicamente enlazada del gel y calculada de acuerdo a algunas de las diferentes metodologías descritas anteriormente, tomando como $T_{ref}=105^{\circ}\text{C}$ y la temperatura final de calcinación a 1000°C . En la misma, se puede observar que independientemente de la metodología empleada se obtiene una disminución del gel C-S-H, situándose el descenso en un $11,0\% \pm 0,5$. Esta disminución se sitúa por debajo del porcentaje de sustitución (20%), lo cual quiere decir que se está formando gel C-S-H a través de la reacción puzolánica del residuo granítico. No obstante, la cantidad de gel C-S-H formado por la reacción puzolánica de este residuo no compensa la cantidad de gel C-S-H formado por la hidratación de los silicatos del cemento (alita y belita) que se han sustituido. Esto indica que el residuo granítico tiene una baja actividad puzolánica, tal y como se observó previamente (Medina et al. 2017b).

Tabla 6.2. Cálculo del gel C-S-H en base a diferentes metodologías

Método	Rango de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para calcular el gel C-S-H	Pérdida de masa debido a la pérdida de agua enlazada al gel C-S-H (% peso)		Variación del agua enlazada al gel C-S-H
		OPC	OPC+20AF	
1	105-400	11,23	10,05	-10,51
2	105-1000	23,21	20,51	-11,63
3	Tl - Ldp	17,34	15,49	-10,70
4	Tl - Ldp - Ldc	13,93	12,37	-11,20

Nota. - **Ldp**: pérdida de peso debido a la deshidroxilación de la portlandita; **Ldc**: descomposición de los carbonatos; **Tl**: pérdida total de peso

Otros autores como Chaipanich y Nochaiya (Chaipanich and Nochaiya 2010) también reportan un porcentaje de gel C-S-H (calculado mediante la metodología 1

pero partiendo de la temperatura ambiente como temperatura inicial) menor para una pasta con sustitución de cemento por un 20% en peso de ceniza volante que para la pasta patrón (3,45% y 4,80%, respectivamente). Sin embargo, si se calcula la reducción producida es de tan solo un 5,7% aproximadamente, muy inferior a la obtenida para el residuo granítico, lo cual indica que el lodo granítico tiene una actividad puzolánica menor que la ceniza volante. Este resultado está en consonancia con la menor cantidad de cal fijada calculada por el método químico acelerado de disolución saturada de cal para el residuo granítico respecto a la ceniza volante, donde se registró que a los 90 días el residuo granítico fija un 30% menos cal fijada que la ceniza volante (Medina et al. 2017b).

6.3.2.5. *Propiedades mecánicas*

La Tabla 6.3 recoge las prestaciones mecánicas (resistencia a compresión y flexo – tracción) de las pastas analizadas a diferentes edades de curado, junto con los valores de los intervalos de confianza de la media al 95% de confianza.

En la misma, se observa que la incorporación del residuo granítico se traduce en una pérdida de la resistencia a compresión y flexotracción. Este descenso prestacional respecto a las pastas OPC va mitigándose con el tiempo, resultado de la reacción puzolánica del residuo y de su efecto sobre la estructura porosa. En cuanto a la resistencia a compresión se observa que esta pérdida se sitúa a los 28 días y 180 días en un 24% y 14% respecto al OPC respectivamente. Esta ligera merma en la resistencia está en concordancia con la menor cantidad de gel C-S-H observada por TGA en la pasta con adición (véase Tabla 6.2).

Estos resultados observados se encuentran en consonancia con los observados previamente por otros autores (Chaipanich and Nochaiya 2010; El-Gamal et al. 2017; Lizarazo-Marriaga et al. 2011; Schuldyakov et al. 2016) que analizaban el comportamiento de las pastas de cemento con un 20% en peso de ceniza volante, residuo cerámico y escoria de alto horno. Estos autores, encontraban reducciones a largas edades de curado (< 180 días) menores de un 9% respecto a las pastas de

referencia, siendo éstas inferiores a las registradas en el presente trabajo. Este comportamiento está relacionado con la actividad puzolánica de estos residuos, que como se vio previamente, muestra una mayor capacidad de fijar cal a los 90 días que el residuo granítico (Medina et al. 2017b).

Tabla 6.3. Evolución de las prestaciones mecánicas e intervalos de confianza

Propiedad	Pasta	Edad (días)	Media (MPa)	DS	IC	
					LI	LS
Resistencia a compresión	OPC	28	38,53	2,23	34,28	42,79
		56	41,30	3,59	37,04	45,56
		90	55,17	3,38	50,91	59,42
		120	58,35	3,37	54,09	62,60
		180	58,46	4,06	54,20	62,71
	OPC + 20AF	28	25,88	3,44	23,17	28,59
		56	35,27	3,94	32,56	37,98
		90	44,06	2,41	41,35	46,77
		120	48,45	3,01	45,74	51,16
		180	51,16	3,11	48,45	53,87
Resistencia a flexión	OPC	28	8,47	0,66	7,94	9,00
		56	8,97	0,48	8,44	9,50
		90	9,19	0,70	8,67	9,72
		120	10,10	0,55	9,57	10,63
		180	10,90	0,72	10,37	11,43
	OPC + 20AF	28	7,60	0,53	7,13	8,06
		56	8,00	0,62	7,54	8,47
		90	8,57	0,47	8,10	9,03
		120	9,60	0,75	9,13	10,06
		180	10,39	0,31	9,92	10,85
<p>Nota. - DS: desviación estándar; IC: 95% intervalo de confianza; LI: límite inferior; y LS: límite superior</p>						

Respecto a la resistencia a flexo-tracción, la Tabla 6.3 pone de manifiesto que la incorporación del residuo experimenta una pérdida prestacional a los 28 y 180 días de curado de aproximadamente un 8% y 2% respecto a la pasta de OPC. Esta menor pérdida de resistencia de las pastas frente a las sollicitaciones a flexo – tracción que a compresión se debe al hecho de que a que las adiciones puzolánicas conducen a materiales más flexibles y elásticos que los materiales con cemento portland puro, como consecuencia de la naturaleza de los productos hidratados procedentes de la reacción puzolánica, tal y como observo previamente Soria (Soria 1983). Este comportamiento se encuentra en consonancia con lo observado previamente por otros autores (Sánchez de Rojas et al. 2014; Schuldyakov 2016) que apreciaban pequeños incrementos de resistencia a flexo-tracción en pastas con un 20% de escoria de alto horno y residuo cerámico.

6.3.2.6. Porosimetría por intrusión de mercurio (MIP)

La Tabla 6.4 recoge los valores de porosidad total y tamaño medio de poro ($4V/A$) de las pastas analizadas a 28, 90 y 180 días de curado. En la misma, se observa que la incorporación del residuo provoca un ligero incremento en la porosidad total, situándose este aumento aproximadamente en un 21% y 18% respecto al OPC, respectivamente a los 28 y 180 días para un 20% de residuo granítico. Asimismo, se puede observar que independiente de la pasta analizada, la porosidad total disminuye linealmente con el tiempo, mostrando un coeficiente de correlación (R^2) mayor de 0,9935. Esta tendencia observada se encuentra en consonancia con lo observado previamente por Yu et al. (Yu et al. 2017; Yu and Ye 2013) que analizó el efecto de la incorporación de ceniza volante en un 30% y 50% en la estructura porosa de pastas de cemento.

Adicionalmente, la Tabla 6.4 recoge la evolución del tamaño medio de poro, apreciándose en la misma un refinamiento del sistema poroso a medida que tienen lugar los procesos de hidratación del cemento, registrándose a los 180 días un descenso del 9% y 21% para un 0% y 20% de sustitución de cemento respecto a las pastas de 28 días, respectivamente. Este mayor refinamiento en las pastas con

residuo granítico es consecuencia principalmente de la actividad puzolánica que tiene esta nueva adición a largas edades (Medina et al. 2017b), traduciéndose en una menor diferencia de las prestaciones mecánicas entre las pastas del nuevo cemento y las del convencional a medida que aumenta el tiempo de curado (véase Tabla 6.8).

Tabla 6.4. Evolución de la porosidad total y tamaño medio de poro en las pastas

Pasta	Edad (días)	Pt (%)	AV (μm)	Relación entre la propiedad y la edad
OPC	28	23,26	0,042	$Pt = -0,0145x + 22,69$ $(R^2=0,9952)$ $AV = -0,00004x + 0,0433$ $(R^2=0,9935)$
	90	22,52	0,040	
	180	21,94	0,039	
OPC + 20AF	28	28,13	0,054	$Pt = -0,0252x + 28,80$ $(R^2=0,9939)$ $AV = -0,0001x + 0,0569$ $(R^2=0,9026)$
	90	26,57	0,043	
	180	25,88	0,042	
Note. - <i>Pt</i> : porosidad total; <i>AV</i> : tamaño medio de poro; <i>x</i> : edad (días)				

Este efecto puzolánico se encuentra reflejado en la mayor pendiente que presentan las ecuaciones de correlación existentes entre las propiedades de la estructura porosa (porosidad total y tamaño medio de poro) y edad de las pastas que incorporan parcialmente este lodo granítico.

En la Figura 6.7 se representan las curvas de distribución de tamaño de poro correspondientes a las pastas estudiadas a 28 y 180 días de curado, apreciándose como factor común en las pastas un desplazamiento lateral hacia la derecha, indicativo del refinamiento comentado anteriormente. En la misma, se observa que, independientemente de la edad analizada, las pastas que incorporan parcialmente el residuo granítico muestran un mayor volumen de macroporos ($\Phi > 0,05 \mu\text{m}$) que la pasta OPC, disminuyendo linealmente su proporción a medida que aumenta la edad de curado, tal y como se muestra en la ecuación de la Tabla 6.5. Este descenso en la fracción de los macroporos va acompañado por un aumento del volumen de

los poros capilares ($< 0,05 \mu\text{m}$), especialmente en las pastas con residuo granítico, tal y como se desprende del análisis de la pendiente de ambas rectas. Nuevamente, este comportamiento registrado se encuentra principalmente relacionado con la actividad puzolánica que contribuye a la formación de geles C-S-H similares a los obtenidos de la hidratación del cemento (ver apartado 6.3.2.3 y 6.3.2.4) que rellena los poros a largas edades (Hewlett 1998).

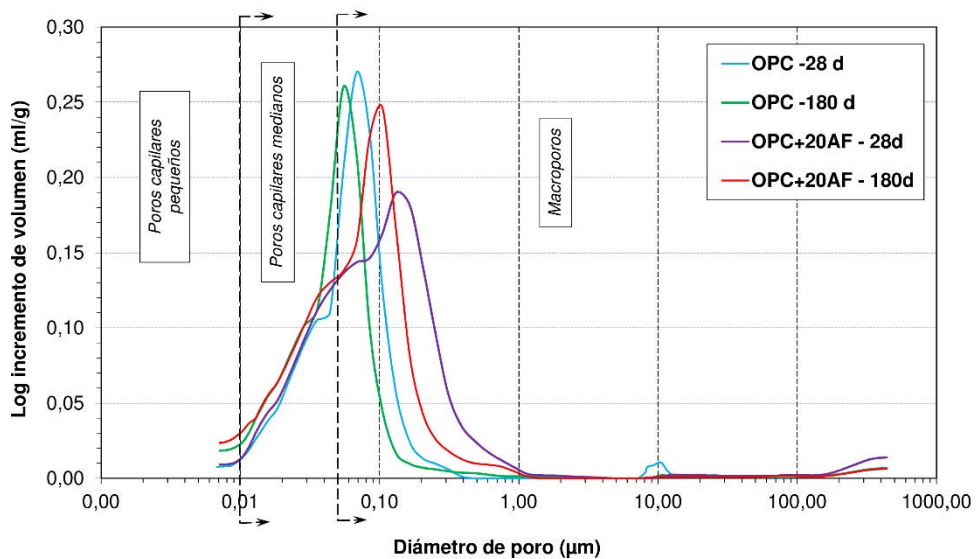


Figura 6.7. Evolución de la distribución de tamaño de poro de las pastas hidratadas de OPC y OPC+20AF a 28 y 180 días de curado

Finalmente, se observa en la misma que el volumen de poros capilares medianos ($0,05 < \Phi < 0,1 \mu\text{m}$) a los 180 días son similares en ambas pastas. Sin embargo, se aprecia un pequeño incremento de los poros capilares pequeños ($< 0,01 \mu\text{m}$) en las pastas OPC+20AF. Este efecto ha sido observado previamente por Yu et al. (Yu et al. 2017) que pone de manifiesto que las pastas con ceniza volante tienen un mayor contenido de esta fracción porosa respecto a las pastas convencionales.

Tabla 6.5. Ecuaciones de correlación distribución de tamaño de poro con la edad

Pasta	Macroporos ($\phi > 0,05 \mu\text{m}$)	Poros capilares ($0,05 \mu\text{m} < \phi < 0,002 \mu\text{m}$)
OPC	$M = -0,04x + 14,76$ ($R^2 = 0,9962$)	$PC = 0,02x + 7,68$ ($R^2 = 0,9974$)
OPC+20AF	$M = -0,05x + 20,27$ ($R^2 = 0,9981$)	$PC = 0,03x + 7,72$ ($R^2 = 0,9868$)
<i>Nota. - M: macroporos (%); PC: poros capilares (%); x: edad (días)</i>		

6.3.3. Análisis estadístico

La Tabla 6.6 muestra los valores obtenidos en las pruebas de normalidad de las propiedades mecánicas analizadas, en función de la edad y pasta (OPC y OPC+20AF). En la misma, se pone de manifiesto que todas las variables tienen un valor asimetría y curtosis estandarizada en el rango de -2 y +2, que indica que no existe una desviación significativa de la desviación para una distribución normal (distribución Gaussiana). Este resultado se encuentra en consonancia con lo observado previamente por Baeza que analizaba la distribución de la resistencia a compresión en morteros (Baeza et al. 2014).

Tabla 6.6. Resultados de la prueba de normalidad para las propiedades mecánicas en función de la mezcla y edad

Propiedad	Test de normalidad	Pasta	Edad (días)				
			28	56	90	120	180
Resistencia a compresión	SK/st-e	OPC	1,31	0,18	-1,38	-0,31	0,13
	Ku/st-e		1,26	0,69	0,72	-1,26	-0,57
	Sh-W		0,34	0,74	0,20	0,58	0,86
	SK/st-e	OPC+20AF	1,38	0,18	1,03	0,42	0,86
	Ku/st-e		-0,19	-0,93	0,56	0,09	-0,52
	Sh-W		0,06	0,83	0,81	0,99	0,56

Tabla 6.6. (continuación tabla página anterior)

Propiedad	Test de normalidad	Pasta	Edad (días)				
			28	56	90	120	180
Resistencia a flexión	SK/st-e	OPC	0,63	1,20	-1,14	-1,66	0,45
	Ku/st-e		-0,66	1,32	-0,03	1,20	-1,37
	Sh-W		0,60	0,06	0,44	0,28	0,13
	SK/st-e	OPC+20AF	0,18	-0,26	0,43	-0,58	0,33
	Ku/st-e		-0,93	-0,29	-0,92	-0,19	0,16
	Sh-W		0,32	0,89	0,60	0,82	0,89
<p><i>Nota. - SK/st-e: asimetría/ error estándar; Ku/st-e: curtosis/ error estándar; Sh-W: Shapiro-Wilk p - valor</i></p>							

Adicionalmente, el valor Sh-W es mayor de 0,05 no teniendo que rechazar la hipótesis nula de normalidad de las variables analizadas. Por lo tanto, la incorporación del residuo no provoca una modificación en la distribución de las variables dependientes analizadas.

La Tabla 6.7 muestra los resultados obtenidos del análisis de multivarianza (MANOVA) llevado a cabo sobre el efecto que tienen los factores (edad de curado y porcentaje de sustitución) en la resistencia a compresión y flexotracción de las pastas estudiadas. El modelo estadístico planteado permite explicar el 85% y 80% de la variabilidad existente para la resistencia a compresión y flexotracción respectivamente.

Tabla 6.7. Resultados del análisis de multivarianza (MANOVA)

Origen	Variable dependiente	Tipo III de suma de cuadrados	Media cuadrática	p- valor
Modelo corregido	RC ^a	6855,95	761,77	0,00
	RF ^b	70,04	7,78	0,00
Intersección	RC	145 033,01	145 033,01	0,00
	RF	5776,13	5776,13	0,00

Tabla 6.7. (continuación tabla página anterior)

Origen	Variable dependiente	Tipo III de suma de cuadrados	Media cuadrática	p- valor
Porcentaje sustitución	RC	1732,97	1732,97	0,00
	RF	8,33	8,33	0,00
Edad	RC	5063,05	1265,76	0,00
	RF	61,34	15,34	0,00
Interacción porcentaje de sustitución y edad	RC	64,45	16,11	0,53
	RF	0,62	0,16	0,71
a. $R^2 = 0,850$ (R^2 ajustada = 0,828)				
b. $R^2 = 0,800$ (R^2 ajustada = 0,770)				
<i>Nota. - RC: resistencia a compresión; RF: resistencia a flexión</i>				

En esta tabla se pone de manifiesto que el porcentaje de residuo y edad tienen un efecto significativo ($p < 0,05$) en las prestaciones mecánicas de las pastas, tal y como ha sido observado en los resultados obtenidos y discutidos en el apartado 6.3.2.5. Adicionalmente, se aprecia que la interacción entre porcentaje de sustitución y edad no tiene un efecto significativo ($p = 0,53 > 0,05$).

La Tabla 6.8 muestra el p-valor obtenido en la prueba post hoc HSD Tukey en la pasta OPC y OPC+20AF, apreciándose de forma general que las diferencias entre medias de grupos no consecutivos son significativas.

En la misma se puede observar que para la pasta OPC existe una diferencia significativa (p-valor HSD Tukey $< 0,05$) de las medias de resistencia a compresión entre grupos hasta la edad de 90 días. A partir de la misma, la diferencia entre esta edad y la siguiente (90 d - 120 d y 120 d - 180 d) no es significativa. Sin embargo, en la pasta que incorpora el residuo granítico se aprecia que este efecto significativo se extiende hasta los 120 días, estando este comportamiento directamente relacionado con la lenta actividad puzolánica que presenta este residuo (Medina et al. 2017b).

Tabla 6.8. Resultados p-valor HSD Tukey para las pastas de OPC y OPC+20AF

Variable	Pasta	Grupo	28 d	56 d	90 d	120 d	180 d
Resistencia a compresión	OPC	28 d		0,876	0,000	0,000	0,000
	OPC+20AF		0,000	0,000	0,000	0,000	
	OPC	56 d	0,876		0,001	0,000	0,000
	OPC+20AF		0,000	0,001	0,000	0,000	
	OPC	90 d	0,000			0,811	0,792
	OPC+20AF		0,000	0,001	0,041	0,007	
OPC	120 d	0,000	0,000	0,811		1,000	
OPC+20AF		0,000	0,000	0,041	0,599		
OPC	180 d	0,000	0,000	0,792	1,000		
OPC+20AF		0,000	0,000	0,007	0,599		
Resistencia a flexión	OPC	28 d		0,652	0,297	0,001	0,000
	OPC+20AF		0,710	0,040	0,000	0,000	
	OPC	56 d	0,652		0,970	0,330	0,000
	OPC+20AF		0,710	0,414	0,000	0,000	
	OPC	90 d	0,297	0,970		0,124	0,061
OPC+20AF	0,400		0,414	0,000	0,000		
OPC	120 d	0,001	0,033	0,124		0,212	
OPC+20AF		0,000	0,000	0,027	0,132		
OPC	180 d	0,000	0,000	0,061	0,212		
OPC+20AF		0,000	0,000	0,000	0,132		
<i>Nota.</i> - Diferencia significativa entre medias de los grupos si p - valor HSD Tukey < 0,05							

Respecto a la resistencia a flexión de la pasta OPC se observa que existen diferencias significativas si se estudia las medias entre los grupos de edades no consecutivas, mientras que en el caso de la pasta OPC+20AF se aprecia que existe diferencias significativas entre edades no consecutivas y entre el grupo 90-120 días, resultado principalmente del carácter puzolánico del residuo.

La Tabla 6.9 muestra la matriz de correlación del coeficiente de Pearson entre RC, RF, M, PC, MCP, SCP, Pt y AV para el OPC y OPC+20AF, donde **IrI** es agrupado en tonalidades de colores. Los rangos de valores de estas correlaciones se encuentran entre -1 a +1, siendo esta relación lineal entre variables más fuerte cuando estos coeficientes se encuentran próximos a estos valores.

Tabla 6.9. Coeficientes de Pearson (r) de las correlaciones entre variables para las pastas OPC y OPC+20AF^{a)}

Variable		RC	RF	M	PC	MCP	SCP	Pt	AV
RC	OPC	1	0,92	-0,96	0,96	0,96	0,82	-0,95	-0,99
	OPC+20AF	1	1	-0,96	0,94	0,93	0,99	-0,95	-0,92
RF	OPC	0,92	1	-0,99	0,99	0,99	0,99	-0,99	-0,96
	OPC+20AF	0,99	1	-0,98	0,96	0,96	0,99	-0,97	-0,93
M	OPC	-0,96	-0,99	1	-1	-1	-0,95	1	0,99
	OPC+20AF	-0,96	-0,98	1	-0,99	-0,99	-0,99	0,99	0,96
PC	OPC	0,96	0,99	-1	1	1	0,95	-1	-0,99
	OPC+20AF	0,94	0,96	-0,99	1	1	0,97	-0,99	-0,98
MCP	OPC	0,96	0,99	-1	1	1	0,95	-1	-0,99
	OPC+20AF	0,93	0,96	-0,99	1	1	0,97	-0,99	-0,98
SCP	OPC	0,82	0,99	-0,95	0,95	0,95	1	-0,95	-0,90
	OPC+20AF	0,91	0,99	-0,99	0,97	0,97	1	-0,98	-0,91
Pt	OPC	-0,95	-0,99	1	-1	-1	-0,96	1	0,99
	OPC+20AF	-0,95	-0,97	0,99	-0,99	-0,99	-0,98	1	0,97
AV	OPC	-0,98	-0,96	0,99	-0,99	-0,99	-0,90	0,99	1
	OPC+20AF	-0,92	-0,93	0,96	-0,98	-0,98	-0,91	0,97	1
<p><i>Nota.</i> - RC: resistencia a compresión; RF: resistencia a flexión; M: macroporos; PC: poros capilares; MCP: poros capilares medianos; SCP: poros capilares pequeños; Pt: porosidad total; y AV: tamaño medio de poro</p>									
<p>^{a)} $0,80 < IrI \leq 0,90$; $0,90 < IrI \leq 1,0$</p>									

Finalmente, en la tabla anterior se pone de manifiesto que la relación obtenida entre las variables (RC y SCP, SPC y AV) para las patas OPC es moderadamente fuerte ($r=0,83 - 0,90$). Para el resto de casos, independientemente de la pasta analizada, se registra que las variables se encuentran fuertemente correlacionadas ($r > 0,90$).

6.4. CONCLUSIONES

Resultado de este trabajo de investigación se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La adición de 20% de residuo granítico no produce cambios en los productos de hidratación a 180 días que se forman respecto a una pasta de cemento patrón.
- El gel C-S-H formado en la pasta con adición de residuo granítico es igual al de la pasta sin adición en cuanto a que está formado únicamente por unidades Q^1 , Q^2 y $Q^2(1Al)$, presentando a su vez un valor de MCL muy similar.
- La adición de un 20% de residuo granítico produce un descenso de la resistencia a compresión y flexotracción a los 180 días de un 14% y 2% respecto al OPC respectivamente.
- La cantidad de gel C-S-H formado por la incorporación de un 20% en peso del residuo granítico al cemento es ligeramente inferior al formado en la pasta sin adición, estando principalmente asociado a la baja acción puzolánica de la nueva adición.
- La incorporación del residuo granítico provoca un mayor refinamiento del sistema poroso, mostrando un pequeño incremento de un 3% en volumen de la fracción capilar.
- El porcentaje de sustitución y tiempo de curado juega un papel fundamental en el comportamiento mecánico de las pastas, mientras que la interacción de estos dos factores no tiene un efecto significativo en el mismo.

- La diferencia de media de las prestaciones mecánicas entre grupos del factor edad es más significativa a mayores edades en las pastas que incorporan el residuo granítico que en las pastas convencionales.
- Los efectos del residuo granítico en el proceso de hidratación y el comportamiento mecánico de las pastas permiten el uso de este tipo de residuos en bajas concentraciones como nuevas adiciones en la fabricación de cemento.

Capítulo

7

PRESTACIONES DURABLES DE LOS NUEVOS CEMENTOS BASADOS EN EL RECICLADO DE LODOS DE LA INDUSTRIA EXTRACTIVA DEL GRANITO

Enviado a Cement and Concrete Composites

G. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina

7. PRESTACIONES DURABLES DE LOS NUEVOS CEMENTOS BASADOS EN EL RECICLADO DE LODOS DE LA INDUSTRIA EXTRACTIVA DEL GRANITO

Resumen

El diseño de cementos que incorporan adiciones procedentes de residuos de diferente naturaleza, conlleva la necesidad de estudiar paralelamente prestaciones mecánicas y durables de los mismos, garantizando un correcto comportamiento a lo largo de su vida de servicio. El presente trabajo de investigación analiza el efecto de incorporar parcialmente (10% y 20%) lodos procedentes de la industria extractiva del granito en las propiedades de transporte (absorción total y capilar de agua y resistividad eléctrica), cambios dimensionales (retracción por secado y expansión), reactividad álcali – sílice, calor de hidratación y color, de los nuevos cementos reciclados. Los resultados muestran que esta adición carece de reactividad álcali – sílice y su incorporación provoca unos cambios dimensionales inferiores a los mostrados por el cemento convencional. Respecto a las propiedades de transporte, los cementos reciclados presentan un aumento del coeficiente de absorción de agua y capilar inferior al porcentaje de sustitución y una mayor resistividad, dotando a los mismos de mayor protección frente a la corrosión. En cuanto al color y el calor de hidratación, la incorporación provoca un aumento de la luminosidad y del calor total desprendido, respectivamente. Asimismo, indicar que el análisis de multivarianza (MANOVA) realizado permiten establecer que los factores (tiempo y porcentaje) influyen sobre las variables (propiedades) de forma significativa, mientras que la interacción de estos influye de forma significativa o no en función de la variable. Finalmente, a la luz de estos resultados se pone de manifiesto que la incorporación parcial de estos lodos no influye negativamente en las propiedades durables analizadas y que estos cementos reciclados podrían ser

empleados como cementos tipo II/A y cementos especiales tipo II/A de bajo calor de hidratación de clase resistente 42.5.

Palabras clave: *propiedades de transporte, cambios dimensionales, calor hidratación, lodos de granito, cementos reciclados*

7.1. INTRODUCCIÓN

La industria cementera ha fabricado a nivel mundial alrededor de 4.6 billones de toneladas de cemento, de las cuales, un 47% ha sido destinadas a la construcción residencial, un 32% a construcción no residencial y un 21% al ámbito de la ingeniería civil (CEMBUREAU 2017). Este escenario revela la gran cantidad de recursos naturales que debe consumir la industria cementera, lo cual hace, que sea un sector con un enorme potencial para la reutilización de residuos ya sean los generados en su propia actividad, así como los generados por otros sectores con el fin de disminuir el consumo de materias primas naturales.

En las últimas décadas, esta industria ha realizado un gran esfuerzo en la búsqueda de materias primas alternativas que son introducidas como materiales cementantes suplementarios (SCMs) en el diseño de nuevos cementos. Esta actividad, permite reducir el consumo energético y las emisiones de gases de efecto invernadero que acompañan intrínsecamente al proceso de fabricación del cemento. En este contexto, son numerosas las investigaciones llevadas a cabo a nivel internacional que analizan la viabilidad de valorizar residuos procedentes de la industria: cerámica, agro-forestal, siderúrgica y ornamental, principalmente.

Dentro de este último grupo, destacan los residuos generados en la industria del granito que se estiman que representan más de un 30% del volumen total, lo que supone una gran problemática medioambiental y de salubridad en las sociedades modernas, debido a que en la actualidad son enviados en su totalidad a vertedero y el volumen generado es muy elevado al situarse la producción mundial del granito en 125 millones de toneladas en el año 2012 (Singh et al. 2017b).

En aras de solucionar esta problemática, se han desarrollado en los últimos años distintas investigaciones que tratan de analizar la viabilidad de la valorización de estos residuos (gruesos, finos y lodos) procedentes de la industria extractiva del granito como materia prima en el diseño de nuevos materiales eco-eficientes. En este sentido, existente en la literatura tres grandes vertientes de valorización: i) como árido fino o grueso en el diseño de hormigones (Ho et al. 2002; Kathirvel et al. 2013; Sharma et al. 2017; Singh et al. 2017b) o morteros sostenibles (Marmol, et al. 2010); ii) como sustituto parcial de cemento en el diseño de nuevos hormigones (Abd Elmoaty 2013; Abukersh and Fairfield 2011) o cementos (Ramos et al. 2013) en porcentajes de sustitución menores del 30% y 10% respectivamente; y iii) otras aplicaciones, tales como geopolímeros (Dassekpo et al. 2017), tejas (Torres et al. 2009), etc. Destacar, que los trabajos llevados a cabo a nivel internacional sobre la valorización de estos residuos en cementos son escasos, al mismo tiempo que se centran básicamente en el estudio de las prestaciones mecánicas y tan solo estudian aspectos de durabilidad relacionados con la penetración de cloruros.

En este escenario, pone de manifiesto la gran laguna científico – técnica existente en el conocimiento de las prestaciones durables de estos materiales, tales como: i) indicadores de durabilidad indirectos que midan propiedades de transporte (absorción de agua, capilaridad y resistividad eléctrica) (Medina et al. 2016c); ii) cambios volumétricos resultantes de los procesos de retracción por secado o hinchamiento en las primeras horas que pueden producir la aparición de micro o macro fisuras que comprometen la vida de servicio (Di Bella et al. 2017); iii) reacción álcali – sílice producido por la presencia simultánea de humedad - sílice reactiva - álcalis del cemento, que produce la formación de gel de sílice y posterior fisuración de los elementos (Murlidhar et al. 2016); y iv) calor de hidratación desprendido durante el proceso de hidratación, que puede generar elevados gradientes térmicos que conllevan a formación de fisuras, siendo de especial importancia en elementos que requieran grandes volúmenes de hormigón, tales como presas (Medina et al. 2016b).

Por lo tanto, el presente trabajo de investigación profundiza en el conocimiento del efecto que tiene la incorporación parcial de lodos de granito (10% y 20%) en las prestaciones físicas, mecánicas, durables y colorimétricas de los cementos tipo II/A. Para ello se estudia el comportamiento mecánico y la distribución de tamaño de poros de los morteros a los 28 días, así como las propiedades de transporte (absorción total de agua y capilar y resistividad), los fenómenos de retracción por secado o hinchamiento, la reactividad álcali – sílice de la nueva puzolana, las propiedades calorimétricas y colorimétricas de estos nuevos cementos binarios. Finalmente, se analiza estadísticamente la influencia que tienen los factores (edad y porcentaje) en las prestaciones de los morteros mediante la realización de un análisis multivariante (MANOVA); así como el establecimiento de correlaciones bivariadas entre las variables (prestaciones) estudiadas.

7.2. MATERIALES Y PARTE EXPERIMENTAL

7.2.1. *Materiales*

El lodo de granito (AF) analizado procede de la industria de extracción y obtención de piedra ornamental de Quintana de la Serena, perteneciente a la provincia de Badajoz – Extremadura (España). Actualmente, este residuo generado se envía directamente a escombreras incontroladas que suponen una gran problemática medioambiental (Figura 7.1). Para llevar a cabo la recogida de una muestra representativa se utilizan como técnica de muestreo la extracción de muestras aleatorias en tres alturas del acopio, siendo posteriormente homogeneizadas a escala de laboratorio. Una vez seleccionado el residuo, se somete a un proceso de secado y posterior caracterización química, física y mineralógica.



Figura 7.1. Acopio de los lodos de granitos existentes actualmente

Los resultados obtenidos previamente por fluorescencia de rayos X, arrojan que este lodo se caracteriza por tener una naturaleza ácida ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 85,0\%$ en peso) así como otros óxidos (Na_2O y K_2O) con un contenido entre 1,5 – 4,0 % en peso y otros óxidos minoritarios (Medina et al. 2017b). Respecto a su composición mineralógica destacar que está constituido por tectosilicatos, filosilicatos y hematites (Medina et al. 2017b).

La arena utilizada en la fabricación de morteros fue una arena normaliza CEN con una granulometría comprendida entre 2-0,08 mm, cumpliendo los requisitos exigidos en la norma UNE EN 196-1 (AENOR 2005).

Adicionalmente, se empleó una arena de naturaleza caliza no reactiva ($\approx 97\%$ CaCO_3) con una granulometría entre 4-0 mm para analizar la reacción álcali – sílice del lodo de granito empleado como puzolana en el diseño de cementos tipo II/A.

El cemento de referencia utilizado fue un cemento portland gris (OPC) designado como CEM I 42.5 R, procedente de la planta cementera Lafarge ubicada en Toledo (España). Este cemento cumple con los requisitos especificados en la norma UNE EN 197-1(AENOR 2011c).

7.2.2. Mezclas diseñadas

Las mezclas de cementos fueron preparadas en una mezcladora de polvo de alta velocidad, garantizando la homogeneidad de las mismas. Los cementos fueron calculados en porcentaje en peso, con una relación AF/OPC de 0/100, 10/90 y 20/80, siendo designados como OPC, OPC+10%AF y OPC+20%AF respectivamente. Estos porcentajes de sustitución fueron adoptados con el objetivo de diseñar cementos tipo II/A (6-20%) y tipo IV/A (11-35%), de acuerdo con la clasificación propuesta por la norma europea EN 197-1 (AENOR 2011c).

La Figura 7.2 muestra la distribución de los tamaños de poro de los cementos diseñados obtenidos por el método de isoterma de adsorción de nitrógeno utilizando un Micrometrics ASAP 2000 analizador. En la misma, se aprecia que todos los cementos tienen un diámetro de poro en el rango de 0,7 – 190 nm, mostrando el cemento OPC un pequeño hombro a 2,0 nm y los cementos OPC+10%AF y OPC+20%AF dos pequeños hombros a 1,6 nm y 2,0 nm. A este respecto, indicar que este nuevo hombro de 1,6 nm corresponde a la incorporación de la adición, tal y como observó Medina et al. (Medina et al. 2017a) previamente.

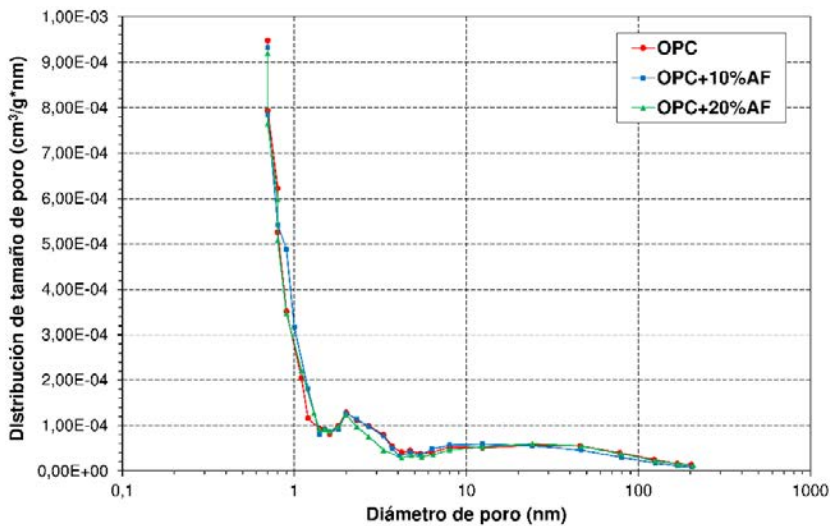


Figura 7.2. Distribución de tamaño de poro de los cementos OPC, OPC+10%AF y OPC+20%AF

Respecto a la superficie específica BET de los cementos, la incorporación de la nueva adición provoca una pequeña disminución de la misma, mostrando valores de 1,37 m²/g, 1,34 m²/g y 1,32 m²/g para el OPC, OPC+10%AF y OPC+20%AF respectivamente. Por lo tanto, esta propiedad no tendrá influencia sobre las prestaciones futuras de los nuevos cementos binarios diseñados.

7.2.3. Ensayos normalizados y fabricación de morteros

La Tabla 7.1 muestra las propiedades físicas, mecánicas y durables evaluadas en los nuevos cementos, así como la metodología y tamaño de molde utilizado en su estudio.

Tabla 7.1. Propiedades físicas, mecánicas y durables estudiadas

Propiedad	Norma	Tamaño de molde (cm)	Relación a/c
Densidad aparente	-	4 x 4 x 16	0,50
Resistencia a compresión y flexión	UNE EN 196-1 (AENOR 2005)		
Resistividad eléctrica	UNE 83988 - 2 (AENOR 2014b)		
Absorción total de agua	UNE 83980 (AENOR 2014a)		
Absorción capilar de agua	UNE 83982 (AENOR 2008)		
Retracción por secado	UNE 80112 (AENOR 2016)	2,5 x 2,5 x 28,5	0,47
Hinchamiento por agua			
Reacción álcali - sílice			
Calorimetría	UNE EN 196-9 (AENOR 2011b)	-	0,40
Color	UNE 80117 (AENOR 2012b)	4 x 4 x 16	0,50

Para el estudio de las propiedades indicadas en la tabla anterior, indicar que, a excepción de los morteros empleados para analizar la posible reacción álcali sílice de la nueva adición, se fabricaron morteros normalizados con una relación arena/cemento igual a 3. Sin embargo, los morteros utilizados en la reacción álcali – árido se fabricaron con una relación arena/ cemento de 2,25.

Respecto al proceso de fabricación de estos morteros, indicar que ha sido llevado a cabo en todos los casos siguiendo la norma UNE EN 196-1 (AENOR 2005).

Finalmente, la evaluación de las propiedades colorimétricas fue llevada a cabo sobre pastillas de polvo de las mezclas y del residuo. Estas pastillas han sido prensadas hasta alcanzar una densidad final de 1,8 g/cm³.

7.2.4. Caracterización

Diferentes técnicas instrumentales han sido empleadas para llevar a cabo la caracterización microestructural de los nuevos cementos, así como para evaluar el calentamiento, calor de hidratación y color.

La distribución de tamaño de poro de los morteros fue analizada por un porosímetro de mercurio marca Micromeritics Autopore IV 9500 que alcanza una presión de 33.000 psi (227,5 MPa), lo que equivale a tamaños de poro en el rango de 0,006 – 175 µm. Esta determinación fue realizada según la norma ASTM D 4404 (American Society for Testing and Materials 2004).

El daño microestructural provocado por la inmersión de los morteros en disolución de NaOH en el ensayo álcali – árido se evaluó mediante un estudio de microscopía electrónica de barrido (BSE). Para ello se extrajeron previamente unas muestras de la parte central de las probetas que posteriormente serán embebidas en una resina epoxi y metalizadas con carbono. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido Hitachi S4800 con un detector de silicio y analizador de energías dispersivas de rayos X Bruker Nano XFlash 5030.

Las propiedades calorimétricas fueron cuantificadas con un espectrofotómetro portátil Minolta CM-2500d, capaz de determinar el espacio de color L^*a^*b , siendo: L^* : la luminosidad; y a^* y b^* : las coordenadas cromáticas CIELAB. Este espacio de color fue definido inicialmente por Comisión Internacional de Iluminación (CIE) en 1976 (International Commission on Illumination 2014).

7.2.5. Análisis estadístico

El análisis de multivarianza (MANOVA) fue realizado para evaluar los resultados obtenidos en las propiedades estudiadas de los morteros (OPC, OPC+10%AF y OPC+20%AF), permitiendo evaluar de forma simultánea la influencia de los factores (edad y porcentaje de sustitución), así como sus interacciones en las prestaciones observadas a nivel macroscópico.

En este estudio estadístico se ha trabajado con un nivel de significación $\alpha = 0,05$, lo que significa que aquellos factores cuyo p-valor sea inferior a 0,05 se considera que tienen un efecto significativo en el resultado obtenido.

Adicionalmente se llevó a cabo el establecimiento de correlaciones bivariadas entre las variables estudiadas, identificando de este modo la existencia de una correlación a partir del coeficiente de Pearson con un grado de significancia del 5%.

Finalmente, indicar que para este análisis estadístico se ha empleado el programa IBM SPSS Statistics versión 22.

7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1. Densidad aparente

La Tabla 7.2 recoge los valores de densidad aparente de los morteros diseñados a los 28 días de curado. En la misma, se pone de manifiesto que la incorporación del lodo de granito en un 10% (OPC+10%AF) y 20% (OPC+20%AF) provoca un descenso del 0,08% y 0,16% respecto al mortero OPC respectivamente.

Tabla 7.2. Densidad aparente y prestaciones mecánicas de los morteros a los 28 días

Propiedad	Mortero		
	OPC	OPC+10%AF	OPC%+20%AF
DA(kg/m ³)	2284,51 ± 2,71	2282,68 ± 0,76	2280,86 ± 2,20
CS (MPa)	65,67 ± 1,27	58,08 ± 1,07	51,12 ± 0,94
RF (MPa)	9,65 ± 0,08	8,68 ± 0,29	7,97 ± 0,63
<i>Nota. - DA: densidad aparente; RC: resistencia a compresión; y RF: resistencia a flexión</i>			

Este resultado se encuentra directamente relacionado con el efecto que tiene la incorporación de esta nueva adición sobre la porosidad total (ver Tabla 7.3). Este efecto, se pone de manifiesto en la relación lineal existente entre densidad/porosidad total y que es definida por la ecuación $y = -3,96x + 2334$ ($R^2 = 0,997$), donde y es la densidad y x la porosidad total. Asimismo, indicar que la tendencia registrada se encuentra en consonancia con los observado previamente por otros autores que incorporan en la fabricación de cementos otros residuos, tales como mármol (Mashaly et al. 2016) y bloques cerámicos (Kulovana et al. 2016).

7.3.2. Prestaciones mecánicas

La Tabla 7.2 muestra la resistencia mecánica a compresión y flexión de los morteros diseñados a los 28 días de curado, observándose que todos los cementos estudiados muestran una resistencia a compresión superior e igual a 42,5 MPa (42.5N/ 42.5R) a los 28 días. Asimismo, se aprecia como la incorporación del lodo de granito provoca una pérdida prestacional, debido principalmente a dos factores: i) aumento de la porosidad total (véase Tabla 7.3); ii) mayor volumen de macroporos que es la fracción porosa responsable de las prestaciones mecánicas (Kumar and Monteiro 2006) y ii) lenta actividad puzolánica de los lodos (Medina et al. 2017a; Medina et al. 2017b). Este comportamiento, fue también observado previamente por otros autores que incorporaban parcialmente adiciones de la misma naturaleza

procedentes del sector ornamental como mármol (Vardhan et al. 2015) y pizarra (Frias et al. 2014) y otras adiciones de baja actividad tales como escoria de cobre (Hong et al. 2016), ceniza volante (Rissanen et al. 2017; Wang et al. 2016) y escorias silico-manganesas (Frias et al. 2006). No obstante, los valores obtenidos ponen de manifiesto que los nuevos cementos cumplen con el requisito de prestaciones mecánicas recogidas en la normativa vigente para los cementos de clase resistente 42.5 MPa (AENOR 2011c).

Respecto a la resistencia a flexo-tracción se observa que muestran una tendencia similar a la mostrada para la resistencia a compresión, registrándose una disminución de la resistencia a medida que aumenta el contenido de lodo de granito.

7.3.3. Porosidad total y distribución de tamaño de poro

La Tabla 7.3 recoge los valores de porosidad total y distribución de tamaño de poro de los morteros estudiados a los 28 días de curado, así como las ecuaciones lineales que relaciona estas propiedades con el porcentaje de sustitución.

Tabla 7.3. Porosidad total y distribución de tamaño de poro de los morteros a los 28 días

Propiedad (% vol.)		Morteros		
		OPC	OPC+10%AF	OPC%+20%AF
Porosidad total		12,52	12,94	13,44
		$y = 0,05x + 12,51 [R^2=0,99]$		
Macroporos (>0,05 μm)		9,85	9,94	10,14
		$z = 0,02x + 9,83 [R^2=0,96]$		
Poros capilares (0,007 < φ < 0,05μm)		2,27	2,73	2,81
		$j = 0,03x + 2,33 [R^2=0,86]$		
Poros	φ > 0,10 μm	5,50	6,73	7,10
	φ < 0,10 μm	6,62	5,94	5,86
<p>Nota. – <i>y</i>: porosidad total; <i>z</i>: macroporos; <i>j</i>: poros capilares; and <i>x</i>: porcentaje de sustitución del lodo de granito</p>				

En cuanto a la porosidad total, se aprecia en la tabla que los morteros OPC+10%AF y OPC+20%AF experimentan un incremento de la porosidad total de un 3,35% y 7,28% respecto al OPC respectivamente.

Respecto a la distribución de tamaño de poro, se pone de manifiesto un pequeño aumento de los macroporos ($\phi > 0,05 \mu\text{m}$), acompañado de un ligero incremento de la fracción capilar ($0,007 < \phi < 0,05 \mu\text{m}$). Dentro de esta fracción, son los poros capilares pequeños los que se encuentran más afectados, como consecuencia de la actividad puzolánica del residuo.

Estos resultados se encuentran en consonancia con los observados previamente por otros autores que incorporan residuos industriales, (ceniza volante (Yu, Ma, Ye, van Breugel and Shen 2017), ceniza de bagazo (Rukzon and Chindaprasirt 2013), cenizas de biomasa (Cabrera et al. 2016) y lodos de aguas residuales (Chen and Poon 2017)) como adición puzolánica en el diseño de nuevos cementos.

7.3.4. Resistividad eléctrica

La Figura 7.3 muestra la evolución de la conductividad eléctrica de los morteros analizados con el tiempo. En la misma, se pueden diferenciar tres regiones: i) una primera, hasta los 4 días de curado en la que los morteros que incorporan los lodos graníticos muestran una conductividad mayor respecto al OPC, especialmente en el primer día; ii) una segunda región, hasta los 16 días en la que la conductividad es similar en los tres morteros; y iii) una tercera región, en la que la conductividad del OPC+20%AF < OPC+10%AF < OPC. Esta evolución se encuentra en consonancia con la observada previamente para morteros que incorporan parcialmente ceniza volante (Arenas-Piedrahita et al. 2016) y ceniza de caña de azúcar (Joshaghani and Moeini 2017), que al igual que esta nueva adición se caracterizan por presentar una lenta actividad a cortas edades.

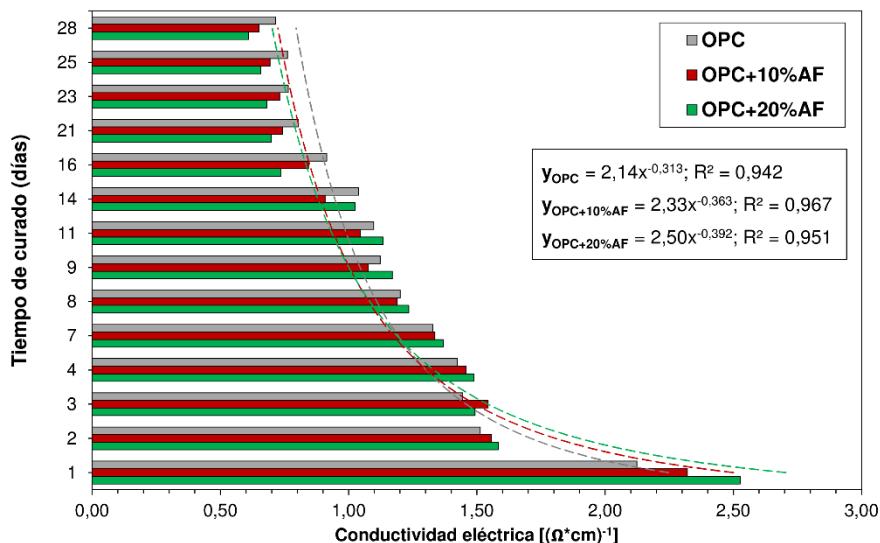


Figura 7.3. Evolución de la conductividad eléctrica

Asimismo, se pone de manifiesto que la resistividad, definida como la inversa de la conductividad, aumenta con la edad y el porcentaje de adición, situándose este incremento para el OPC+10%AF y OPC+20%AF en un 9,1% y 17,2% respecto al OPC respectivamente. Esta tendencia registrada, ha sido previamente observada por otros autores que estudiaban esta propiedad cuando incorporaban otras adiciones andesita (Fajardo et al. 2009), catalizadores gastados de craqueo catalítico en lecho fluidizado (Cruz et al. 2010), cáscara de arroz (Gastaldini et al. 2009), humo de sílice (Whiting and Nagi 2003) y escoria de alto horno (Whiting and Nagi 2003) en el diseño de nuevos cementos.

Este mejor comportamiento está asociado, tal y como ha indicado Baroghel et al. (Baroghel-Bouny et al. 2011), a que la incorporación de las adiciones produce una disminución de los álcalis e iones OH^- del sistema poroso, provocando una disminución de la movilidad de los iones en la solución porosa. Este hecho, hace que tal y como se observó en el presente trabajo, se induzca a un incremento de la resistividad, que contrarresta el descenso de la misma ocasionado por una mayor conectividad de la red porosa (Baroghel-Bouny et al. 2011; Liu et al. 2014).

Por otro lado, la Figura 7.3 pone de manifiesto la correlación de tipo potencial existente entre la conductividad y el tiempo. Esta relación ha sido definida previamente por Andrade et al. (Andrade and d'Andréa 2008) mediante la ecuación $y = y_0 \cdot (t)^q$; donde: i) y : es el valor de la conductividad a una edad dada; ii) y_0 : conductividad a la primera edad determinada; iii) t : tiempo; iv) q : factor de edad que representa el progreso de hidratación. Este último parámetro es fundamental para establecer los modelos de durabilidad propuestos por Andrade y D'Andrea (Andrade and D'Andrea 2011) y la Instrucción Española de Hormigón Estructural – EHE-08 (Comisión Permanente del Hormigón 2008). Respecto al valor de los mismos, se observa que el factor de edad de los nuevos cementos diseñados tipo II/A son superiores al cemento convencional tipo I, tal y como propone Andrade y D'Andrea (Andrade and d'Andréa 2008) para cemento tipo II/V y II/P.

Finalmente, los valores obtenidos de resistividad eléctrica a los 28 días nos permiten establecer que la incorporación de los lodos de granito no influye negativamente en el valor de este indicador de durabilidad, mostrando todos unos valores comprendidos entre 100 – 200 $\Omega \cdot m$ correspondientes a la región de riesgo moderado (M) de corrosión de armaduras, propuesto por diferentes clasificaciones recogidas en el ámbito internacional (Andrade et al. 2000; Baroghel-Bouny et al. 2011).

7.3.5. Retracción

La figura 4 muestra la retracción por secado de los morteros hasta los 40 días expuestos al aire a 20°C y HR de 60%. En la misma, puede observarse que en un primer momento la retracción producida es similar en todos los morteros, para posteriormente (> 48 h) ponerse de relieve que la incorporación de lodo mitiga el fenómeno de retracción. Este descenso se sitúa para el OPC+10%AF y OPC+20%AF en un 13,5% y 19,1% respecto al OPC respectivamente.

Este resultado se encuentra en consonancia con lo observado previamente por otros autores, que incorporaban parcialmente otras adiciones, tales como escoria de alto

horno (Zhang et al. 2015), ceniza volante (Hamood et al. 2017) y residuo de lana de roca (Lin et al. 2013).

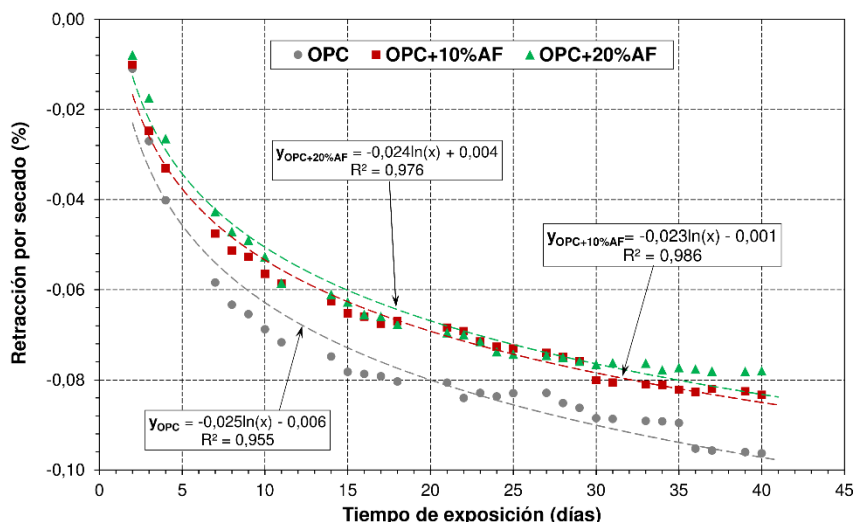


Figura 7.4. Evolución de la retracción por secado de los morteros expuestos al aire 40 días

Está menor retracción observada en los morteros con adición se debe a varios factores: i) la relación lineal existente entre el calor de hidratación y la retracción por secado (véase punto 7.3.9), registrada previamente por Hu et al. (Hu et al. 2017) y Zhan et al. (Zhang et al. 2015); ii) el efecto que tiene la finura sobre la retracción (Zhang et al. 2015), a mayor finura ($OPC > OPC+10\%AF > OPC+20\%AF$) mayor retracción; iii) mayor contenido de agua libre (Chen and Poon 2017) en el OPC que en los morteros con adición, los cuales presentan una mayor demanda de agua (Medina et al. 2017a); y iv) a la estructura porosa que condiciona la presión capilar que es generada en el sistema poroso mediante la ecuación de Kelvin - Laplace. Respecto a este último factor, indicar que en el presente trabajo se ha identificado como tamaño crítico de poro para esta propiedad el valor de $0,10 \mu m$ (véase Tabla 7.3), existiendo una relación lineal entre la retracción final/ volumen de poro $< 0,10 \mu m$. Esta relación viene definida por la siguiente ecuación: $y = 0,22x - 0,49$ ($R^2 = 0,966$), donde y es la retracción por secado y x el volumen de poros menores de $0,10 \mu m$. Este efecto, ha sido observado previamente por Kwon et al. (Kwon et al. 2017) que

registraron que los morteros que tenían una menor porosidad total, menor volumen de poros > 0,10 μm y mayor volumen < 0,10 mostraban una mayor retracción por secado.

Finalmente, la Figura 7.4 muestra la relación logarítmica existente entre la retracción por secado y tiempo, mostrando este ajuste un coeficiente de correlación superior a 0,95.

7.3.6. Expansión

La Figura 7.5 muestra la expansión de los morteros sumergidos en agua durante 40 días a una temperatura de 20 °C. En la misma, se aprecia que los morteros ensayados experimentan un aumento de volumen cuando se ponen en contacto con el agua como consecuencia de la absorción de agua por los geles C-S-H que tienden a esponjarse dando lugar a esta expansión (Fernández Cánovas 2007; Lenart 2015). Este hecho hace que los morteros que incorporan adición presente una menor expansión que el OPC, debido al menor contenido de gel C-S-H que tienen estos respecto al OPC (Medina et al. 2017a), dejando relegado a un segundo plano el efecto de la absorción de agua. Este descenso se sitúa para el OPC+10%AF y OPC+20%AF en un 20% y 40% respecto al OPC, respectivamente.

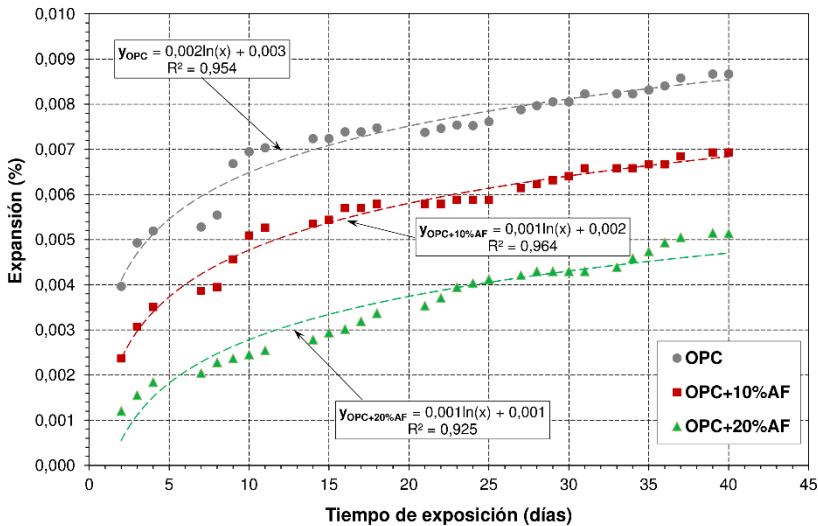


Figura 7.5. Expansión de los morteros expuestos al agua a 20 °C y HR de 100%

Adicionalmente, en esta figura, se observa que un porcentaje importante de la expansión (25 -33%) se produce a las 24 h de exposición, estando en consonancia con lo observado por Martauz et al. (Martauz et al. 2016). Por último, la Figura 7.5 pone de manifiesto nuevamente la relación logarítmica existente entre la expansión y el tiempo de exposición, mostrando este ajuste un coeficiente de correlación superior a 0,93.

7.3.7. Reacción álcali – sílice

La figura 6 muestra la evolución de la expansión con el tiempo de los morteros sumergidos en una disolución 1N de NaOH a 80 °C, durante 28 días. En la misma, se pone de relieve dos aspectos: i) la expansión experimentada en los morteros OPC+10%AF y OPC+20%AF es inferior a la mostrada por los morteros OPC; y ii) la expansión resultante a los 14 días y 28 días se encuentran por debajo de los límites establecidos por la normativa vigente (AENOR 1999) y otras normativas internacionales (Ramos et al. 2016) de 0,10% y 0,20% respectivamente. Por lo tanto, a partir de los valores obtenidos se puede indicar que el lodo granítico incorporado como adición no muestra ninguna reacción álcali – sílice.

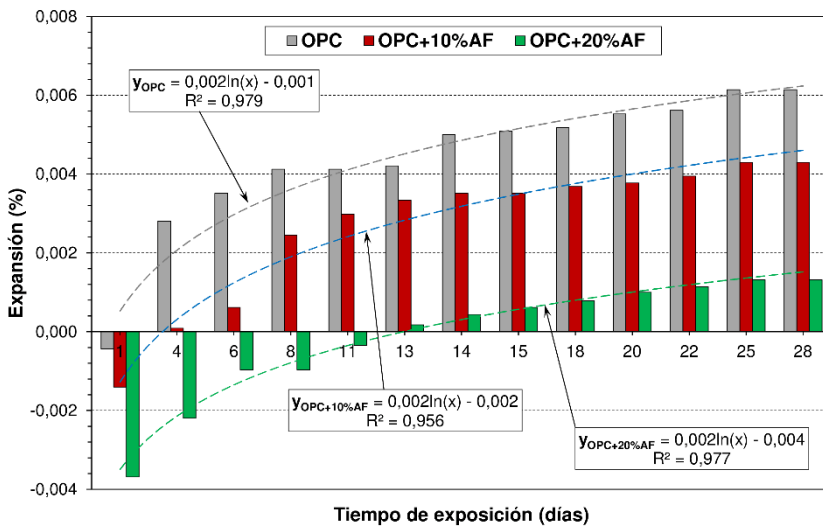


Figura 7.6. Expansión de los morteros sumergidos en una disolución 1N de NaOH a 80°C

Esta menor expansión a medida que aumenta el porcentaje de adición, se encuentra directamente asociada al menor contenido de álcalis existente en la solución porosa y el menor contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este efecto es aceptado ampliamente dentro de la comunidad investigadora, tal y como expone en su trabajo Kawabata y Yamada (Kawabata and Yamada 2015).

Por otro lado, indicar que el resultado obtenido se encuentra en consonancia con los observados previamente por Al-Fadala et al. (Al-Fadala et al. 2017) y Saha y Sarker (Saha and Sarker 2016) que apreciaron que la incorporación de ceniza volcánica y ceniza volante no conlleva a la aparición de reacción álcali – sílice, respectivamente. Adicionalmente, estos autores registraron también menores expansiones para los morteros que incorporaban parcialmente estas adiciones.

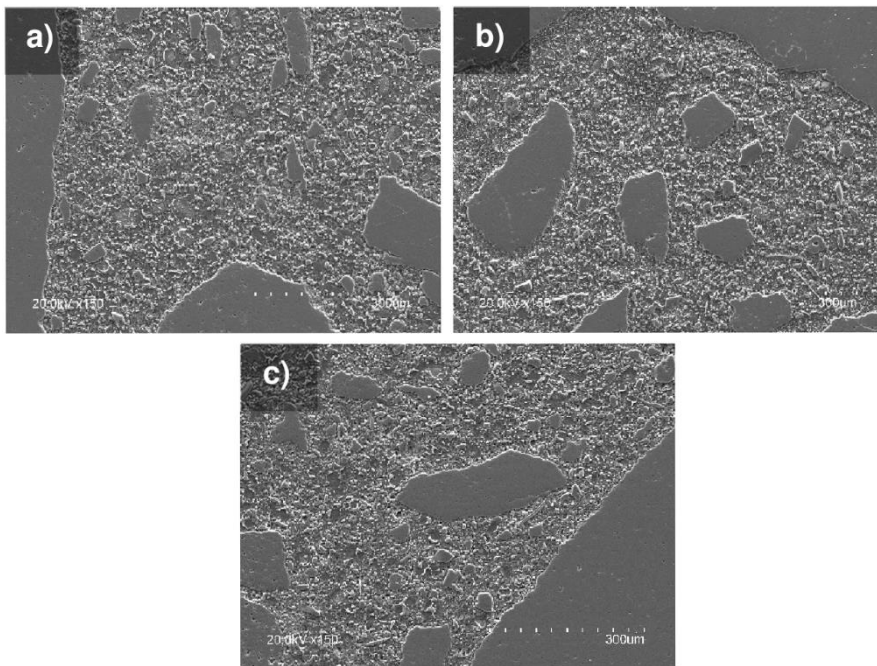


Figura 7.7. BSE micrografías de los morteros sometidos al ensayo álcali – sílice a los 28 días (x150): a) OPC; b) OPC+10%AF; y c) OPC+20%AF

La Figura 7.7 muestra la microestructura de los morteros expuestos a la reacción álcali – sílice a la finalización del ensayo, observándose, que todos los morteros

tienen un aspecto similar no registrándose en ningún momento la formación de geles de sílice de carácter expansivo y consecuentemente la presencia de fisuras.

7.3.8. Absorción total y capilar de agua

La Tabla 7.4 muestra los resultados obtenidos de absorción de agua y del coeficiente de absorción capilar de los morteros estudiados a los 28 días de curado. Respecto a la absorción de agua, se observa que los morteros OPC+10%AF y OPC+20%AF presenta un valor ligeramente superior al OPC, representando este incremento un 7,1% y 14,8% respecto al OPC respectivamente.

Este efecto de la incorporación de esta nueva adición, se encuentra en consonancia con lo observado previamente por otros autores que incorporaban adiciones (escoria de cobre (Hong et al. 2016), ceniza volante (Wang et al. 2016), escoria granulada de horno alto (Wang et al. 2016) y residuo de hormigón (Abas and Karim 2015)) con un comportamiento puzolánico similar a los lodos utilizados en el presente trabajo.

Tabla 7.4. Absorción total de agua, coeficiente absorción agua y calentamiento de los morteros

Propiedad	Morteros		
	OPC	OPC+10%AF	OPC%+20%AF
Absorción de agua (%)	4,99	5,35	5,73
Coeficiente de absorción capilar ($10^{-4}\text{kg}/\text{min}^{0,5}\text{m}^2$)	2,90	3,21	3,32
Calentamiento ($^{\circ}\text{C}$)	32,70	30,90	26,40

Este resultado se encuentra directamente relacionado con la relación lineal de esta propiedad con: i) la densidad (véase punto 7.3.1), a mayor densidad menor absorción de agua (Baeza et al. 2014); y ii) la porosidad y distribución de tamaño de poro (véase Figura 7.8) (Medina et al. 2013b). En este sentido, indicar que la Figura

7.8 pone de manifiesto que la porosidad total y los macroporos influyen más directamente en la absorción total de agua que los poros capilares.

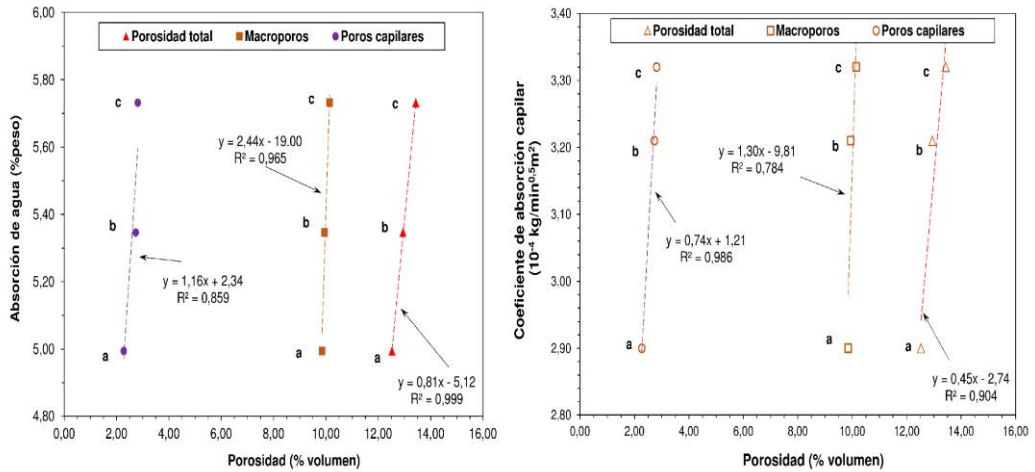


Figura 7.8. Relación entre la absorción de agua y coeficiente de absorción capilar y la porosidad (Nota. – a) OPC; b) OPC+10%AF; y c) OPC+20%AF)

Adicionalmente, la Tabla 7.4 muestra también los valores obtenidos del coeficiente de absorción capilar de agua. En ella se observa, como tiene lugar un aumento del coeficiente a medida que incrementa el porcentaje de incorporación de la adición, siendo este pequeño incremento para el OPC+10%AF y OPC+20%AF del 10,3% y 13,7% respecto al OPC respectivamente.

Estos resultados son consecuencia directa del efecto que tiene la incorporación del lodo de granito en la distribución de tamaño de poro de los nuevos morteros (véase Tabla 7.3), provocando un aumento de la porosidad total y del volumen de poros capilares ($\Phi < 0,05 \mu\text{m}$). Este hecho se pone de manifiesto en la Figura 7.8, donde se representa la relación lineal existente entre el aumento del volumen de la fracción porosa (porosidad total, macroporos y poros capilares) y el coeficiente de absorción capilar de los morteros. En ella se observa que en este proceso de penetración de agua influyen especialmente la fracción capilar y en un menor grado

la porosidad total, tal y como ha sido señalado previamente Martys y Ferraris (Martys and Ferraris 1997).

Este incremento de la absorción capilar, fue previamente registrada por otros investigadores que estudiaban el efecto sobre esta propiedad de otras adiciones (cenizas de biomasa (Rosales et al. 2017), marga calcinada (Ostnor and Justnes 2014), ceniza volante (Benli et al. 2017) y escoria granulada de horno alto (Marcos et al. 2010)), registrando todos ellos un aumento de la absorción capilar como consecuencia directa del incremento del volumen de poros capilares.

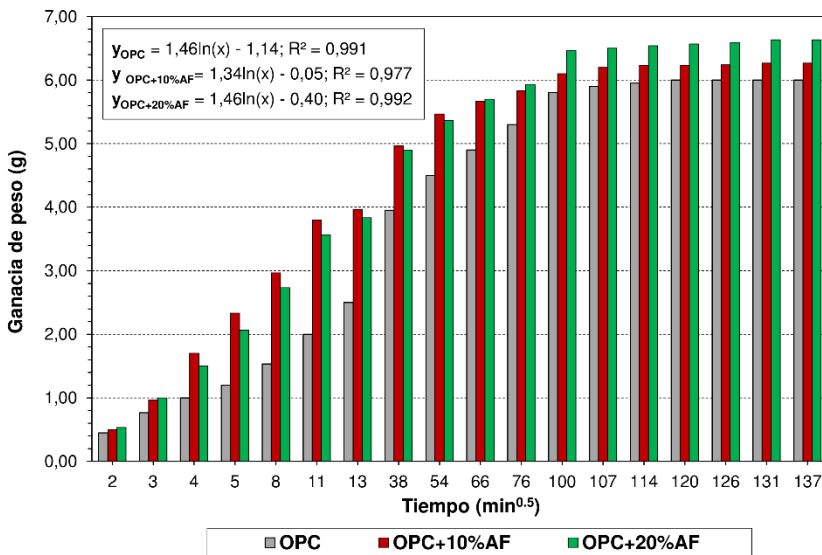


Figura 7.9. Absorción de agua capilar de los morteros

La Figura 7.9, muestra la absorción de agua por capilaridad para los diferentes morteros (OPC, OPC+10%AF y OPC+20%AF), poniéndose de manifiesto la similitud de las mismas, así como de constatar que la incorporación de la adición produce un aumento del agua absorbida y del tiempo en que se alcanza la saturación, como consecuencia de aumento del volumen de poros capilares (véase Figura 7.9). Estas curvas se caracterizan por presentar una primera etapa (24 horas) en que tiene lugar una rápida absorción, que posteriormente se ralentiza debido a la rehidratación e hidratación de los componentes de la pasta que modifican la

microestructura, afectando de este modo a la conectividad de los poros (Hall et al. 1995; Hanzic et al. 2010). Finalmente, se puede observar una etapa final donde la muestra se encuentra saturada y se mantiene constante su peso, periodo de tiempo en el que tiene lugar la fase de llenado de los poros de aire mediante el proceso de difusión (Fagerlund 1982).

7.3.9. Calor de hidratación

La Tabla 7.4 presenta el calentamiento máximo de los morteros analizados. Los resultados muestran claramente el descenso que experimenta el máximo calentamiento a medida que aumenta el porcentaje de adición de lodo de granito, situándose éste para el OPC+10%AF y OPC+20%AF en un 5,5% y 19,3% respectivamente. Este comportamiento ha sido similar al efecto que producen otros materiales puzolánicos incorporados en distintos porcentajes en el diseño de nuevos cementos, tales como lodo de papel (Rodriguez et al. 2008), ceniza volante (Frias et al. 2000), cerámicos sanitarios (Medina et al. 2016b) y ceniza volante de lecho fluidificado (Rissanen et al. 2017).

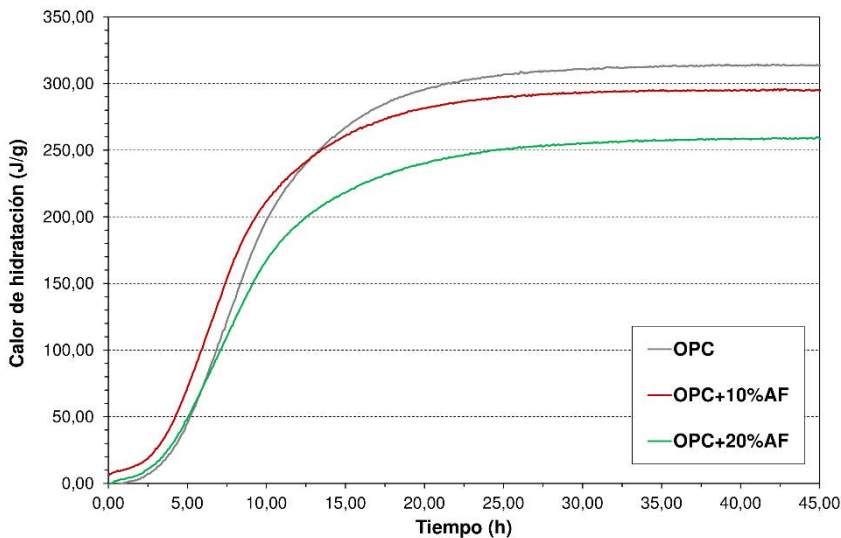


Figura 7.10. Calor total de hidratación de los morteros

La Figura 7.10 muestra la evolución del calor de hidratación en las primeras 45 h para los morteros ensayados.

En la misma puede apreciarse que en las primeras horas (15 horas) los morteros experimentan un incremento muy rápido del calor de hidratación, para posteriormente ir disminuyendo de forma progresiva hasta alcanzar un máximo aproximadamente a las 30 h. A partir de este máximo se mantiene constante el calor total con el tiempo de hidratación.

En la Figura 7.10, también se observa que a medida que aumenta el porcentaje de sustitución se produce una disminución del calor desprendido, produciéndose un descenso para los morteros con un 10% y 20% de lodo de granito de 6,4% y 17,7% respecto al mortero patrón (OPC), respectivamente. Este comportamiento es debido a la relación lineal existente entre calor de hidratación y el porcentaje de adición observada previamente por Medina et al. (Medina et al. 2016b). La relación observada en el presente trabajo viene definida por la ecuación $y = -2,79x + 317$ ($R^2 = 0,974$), donde y es el calor de hidratación y x el porcentaje de adición.

El descenso registrado se encuentra en consonancia con la tendencia observada previamente por otros autores (Frías et al. 2000; Snelson et al. 2008) que estudiaban la incorporación de adiciones minerales de baja reactividad puzolánica a corta edad (ceniza volante) independientemente del porcentaje de sustitución, así como por Sánchez de Rojas et al. (de Lomas et al. 2007; Sánchez de Rojas and Frías 1996) y Rodríguez et al. (Rodríguez et al. 2008) que analizando adiciones de mayor actividad puzolánica (catalizadores FCC y lodo de papel), observaron que para porcentajes de sustitución mayor o igual al 20%, el calor de hidratación desprendido disminuía debido a que la actividad puzolánica se ralentiza por la falta de disponibilidad de portlandita en los morteros.

Finalmente, indicar que a la luz de los resultados obtenidos el OPC+20%AF puede ser considerado como un cemento de bajo calor de hidratación, al presentar un calor de hidratación a las 41 horas inferior a 270 J/g. Por lo tanto, estos cementos podrían ser identificados como cementos CEM II/A 42.5R LH.

7.3.10. Colorimetría

La Figura 7.11 muestra las coordenadas cromáticas de los cementos anhidros y del residuo de lodo de granito. En la misma, se observa que los valores de las coordenadas a^* y b^* en los distintos cementos se encuentran dentro del rango 0 – 0,3 y 8,4 – 9, respectivamente, correspondiente a la zona acromática de grises (Wyszecki and Stiles 1982). Adicionalmente, se aprecia que la incorporación del lodo de granito provoca un pequeño desplazamiento a la derecha dentro del espacio cromático definido por el eje $+a^*/ +b^*$, debido a las características cromáticas del residuo. Este desplazamiento, ha sido registrado previamente por otros autores que evaluaban el efecto de la incorporación parcial de lodos de papel (Kappel et al. 2017) y residuos de carbón (Frias et al. 2012c) en la fabricación de cementos.

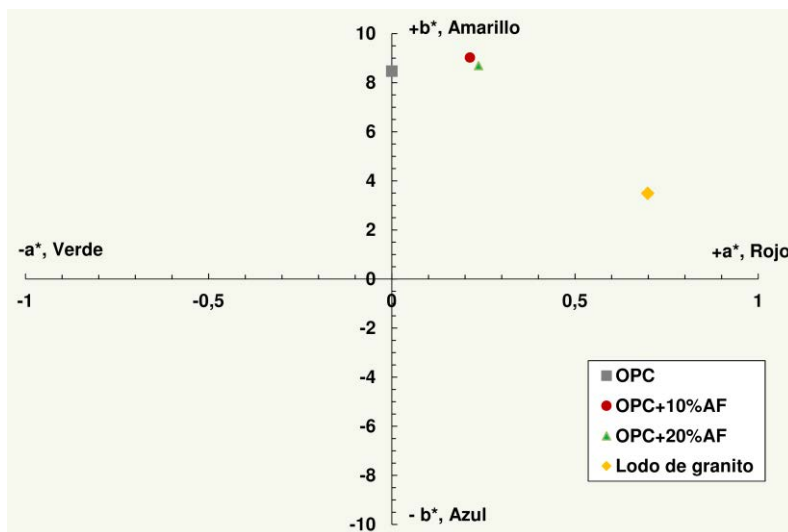


Figura 7.11. Coordenadas cromáticas (a^* , b^*) de los cementos anhidros y residuo

Respecto a la luminosidad (L^*), indicar que la incorporación de los residuos procedentes de la extracción de granito provoca un aumento de la misma, situándose el valor para el OPC, OPC+10%AF y OPC+20%AF en 65,4%, 68,3% y 69,5% respectivamente. Esta modificación, es debida a la mayor luminosidad del residuo ($L^* = 77,1\%$).

Finalmente, destacar que el aumento de la luminosidad hacia valores de 100 (blanco) con el porcentaje de sustitución viene definido por la correlación lineal $y=0,20x+65,73$ ($R^2=0,941$), donde y es la luminosidad y x el porcentaje de adición en los cementos.

7.3.11. Análisis estadístico

La Tabla 7.5 muestra los resultados de las correlaciones bivariadas llevadas a cabo entre las variables analizadas en el presente trabajo. Para cada variable se indica el: i) valor del coeficiente de correlación de Pearson (R^2) que se encuentra dentro del rango de +1 a -1 y muestra la intensidad de la correlación lineal existente entre las variables, siendo mayor cuanto más próximo este de esos valores; y ii) grado de significancia de la correlación entre variables, estableciendo un nivel de significancia significativa para valores de $p\text{-valor} < 0,05$, con un nivel de confianza de 95% (celdas sombreadas en la tabla).

Tabla 7.5. Matriz de correlación

		WA	SC	DE	EX	RT	AS	RC	RF	RE	HH
WA	R^2	1	0,90	-0,70	-0,91	0,72	-0,70	-0,95	-0,93	0,77	0,88
	p		0,00	0,04	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	0,02	0,01
SC	R^2	0,90	1	-0,67	-0,78	0,63	-0,69	-0,81	-0,96	0,64	-0,68
	p	0,00		0,05	0,01	0,07	0,04	0,01	0,00	0,05	0,04
DE	R^2	-0,70	-0,67	1	0,46	-0,20	0,22	0,70	0,63	-0,29	0,33
	p	0,04	0,05		0,21	0,61	0,57	0,03	0,07	0,45	0,40
EX	R^2	-0,92	-0,78	0,46	1	-0,83	0,70	0,98	0,85	-0,91	0,94
	p	0,00	0,01	0,21		0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
RT	R^2	0,72	0,63	-0,20	-0,83	1	-0,46	-0,83	-0,65	0,89	-0,78
	p	0,03	0,07	0,61	0,00		0,13	0,02	0,06	0,00	0,01
AS	R^2	-0,70	-0,69	0,22	0,70	-0,46	1	0,77	0,69	-0,68	0,77
	p	0,04	0,04	0,57	0,01	0,13		0,05	0,07	0,06	0,05
RC	R^2	-0,95	-0,81	0,70	0,98	-0,83	0,77	1	0,87	-0,90	0,96
	p	0,00	0,01	0,04	0,00	0,02	0,05		0,00	0,00	0,00

Tabla 7.5. (continuación tabla página anterior)

RF	R ²	-0,93	-0,96	0,63	0,85	-0,65	0,69	0,87	1	-0,69	0,76
	p	0,00	0,00	0,07	0,00	0,06	0,07	0,00		0,04	0,02
RE	R ²	0,77	0,64	-0,29	-0,91	0,89	-0,68	-0,90	-0,69	1	-0,86
	p	0,02	0,05	0,45	0,00	0,00	0,06	0,00	0,04		0,00
HH	R ²	-0,88	-0,68	0,33	0,94	-0,78	0,77	0,96	0,76	-0,86	1
	p	0,00	0,04	0,39	0,00	0,01	0,05	0,00	0,02	0,00	
<p><i>Nota.</i> - WA: absorción de agua; SC: coeficiente de absorción capilar; DE: densidad; EX: expansión; RT: retracción por secado; AS: reacción álcali - árido; RC: resistencia a compresión; RF: resistencia a flexión; RE: resistividad eléctrica; HH: calor de hidratación; p: p-valor; y R²: coeficiente de correlación de Pearson's</p>											

En la misma, se aprecia la correlación entre las variables (propiedades) estudiadas, observando que las variables absorción de agua, absorción capilar, resistividad eléctrica, retracción, expansión y calor de hidratación, están relacionados todos ellas entre sí, así como con las propiedades mecánicas estudiadas. Respecto a los resultados, indicar que las correlaciones obtenidas entre las variables absorción de agua, densidad y resistencia a compresión se encuentran en consonancia con las observadas previamente por Baeza et al. (Baeza et al. 2014) en morteros diseñados con cementos binarios y ternarios.

La Tabla 7.6 expone el resultado del análisis de multivarianza (MANOVA) llevado a cabo sobre el efecto que tienen los factores (tiempo y porcentaje de sustitución) en las variables resistividad eléctrica, absorción de agua, absorción de agua capilar, expansión, retracción, reacción álcali - sílice y calor de hidratación. El modelo estadístico planteado permite explicar entre el 65% - 99% de la variabilidad existente, en función de la variable analizada.

Tabla 7.6. Resultados del análisis de multivarianza (MANOVA)

Origen	Variable	Tipo III de suma de cuadrados	p-valor
Modelo corregido	Resistividad eléctrica ^a	142850,46	0,00
	Absorción de agua ^b	9191,24	0,00

Origen	Variable	Tipo III	p-valor
Modelo corregido	Absorción capilar ^c	848560	0,00
	Expansión ^d	0,34	0,00
	Retracción por secado ^e	13,58	0,00
	Reacción álcali - árido ^f	0,001	0,00
	Calor de hidratación ^g	3406769,47	0,00
Porcentaje de sustitución	Resistividad eléctrica	242,39	0,00
	Absorción de agua	2069,16	0,00
	Absorción capilar	72,56	0,02
	Expansión	0,28	0,00
	Retracción por secado	1,12	0,00
	Reacción álcali - árido	0,000	0,00
	Calor de hidratación	139126,88	0,00
Edad	Resistividad eléctrica	139937,78	0,00
	Absorción de agua	7105,52	0,00
	Absorción capilar	756,83	0,00
	Expansión	0,06	0,01
	Retracción por secado	12,36	0,00
	Reacción álcali - árido	0,000	0,00
	Calor de hidratación	3230399,00	0,00
Interacción porcentaje de sustitución y residuo	Resistividad eléctrica	2596,14	0,00
	Absorción de agua	16,56	1,00
	Absorción capilar	19,17	1,00
	Expansión	0,005	1,00
	Retracción por secado	0,102	0,01
	Reacción álcali - árido	1,48*10 ⁻⁵	1,00
	Calor de hidratación	37243,60	0,00
a. R ² = 0,997 (R ² ajustada = 0,995)		e. R ² = 0,981 (R ² ajustada = 0,975)	
b. R ² = 0,903 (R ² ajustada = 0,856)		f. R ² = 0,637 (R ² ajustada = 0,625)	
c. R ² = 0,652 (R ² ajustada = 0,602)		g. R ² = 0,989 (R ² ajustada = 0,983)	
d. R ² = 0,735 (R ² ajustada = 0,682)			

Finalmente, en esta tabla se pone de manifiesto que el porcentaje de residuo y edad tienen un efecto significativo ($p < 0,05$) en todas las variables analizadas, tal y como ha sido observado en los resultados obtenidos y discutidos anteriormente. Adicionalmente, se aprecia que la interacción entre porcentaje de sustitución y edad tiene un efecto significativo ($p < 0,05$) en las variables resistividad eléctrica, retracción por secado y calor de hidratación. Para el resto de variables estudiadas la interacción entre los factores no es significativa ($p = 1 > 0,05$).

7.4. CONCLUSIONES

Las conclusiones que pueden ser extraídas del presente trabajo son:

- Los nuevos cementos que incorporan un 10% y 20% de lodo de granito cumplen con los requisitos mecánicos exigidos por la normativa vigente para un cemento tipo II/A, clase resistente 42.5 N o 42.5 R.
- La incorporación del nuevo residuo provoca un pequeño incremento ($\approx 17\%$) de la resistividad eléctrica y un aumento del factor de edad respecto a los morteros convencionales, dotando a estos de una mejor protección frente a la corrosión.
- Los nuevos cementos experimentan un ligero incremento de la absorción total de agua y capilar, situándose éste para un 10 y 20% de sustitución en un 15% y 14%, respectivamente.
- La adición parcial de los lodos de granito en el diseño de nuevos cementos reduce los fenómenos de retracción por secado y expansión, disminuyendo el riesgo de aparición de fisuras a edades tempranas que pueden comprometer la durabilidad de estos materiales a lo largo de su vida de servicio.
- Los lodos de granito no muestran ninguna reacción álcali – sílice, pudiendo ser empleados como adición en la industria cementera.
- Los cementos sustituidos parcialmente por lodos de granito muestran un menor calor de hidratación respecto a los convencionales, favoreciendo que no se produzcan fisuras de retracción térmica a edades tempranas. Esta disminución se sitúa para el OPC+20%AF en 19% respecto al OPC.

- Los cementos con un 20% de adición pueden ser definidos como cementos de bajo calor de hidratación (CEM II/A LH).
- Los nuevos cementos tienen mayores valores de L^* que el OPC, lo que puede hacerle atractivo para determinadas aplicaciones con fines estéticos.

Por tanto, los lodos de granito no provocan cambios sustanciales en las prestaciones durables evaluadas, pudiendo ser utilizados en el diseño de nuevos cementos convencionales tipo II/A y cementos especiales de bajo calor de hidratación tipo II/A. Este aspecto supone un paso adelante en la implantación del concepto de economía circular en la industria cementera.

Capítulo

8

**COMPORTAMINETO DURABLE DE NUEVOS
CEMENTOS BINARIOS**

Enviado al congreso REHABEND 2018 (aceptado)

I.F. Sáez del Bosque, G. Medina, J.M. Medina, E. Asensio, M. Frías,

M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina

8. COMPORTAMIENTO DURABLE DE NUEVOS CEMENTOS BINARIOS

Resumen

La durabilidad de los materiales de base cemento representa una de las principales problemáticas en el parque de infraestructuras existentes en la actualidad, siendo en muchas ocasiones el motivo de costosas actuaciones de reparación y mantenimiento. En aras de mejorar este comportamiento a lo largo de la vida de servicio de aquellas estructuras expuestas a ambientes agresivos (marino, hielo-deshielo, sulfatos, etc.) se ha extendido la utilización de adiciones en el diseño de cementos binarios o in-situ en la fabricación de hormigones.

Este hecho, junto con el actual contexto socio – económico que trata de reemplazar el actual modelo de economía lineal por un modelo basado en la economía circular, ha provocado que la comunidad científico – técnica trate de buscar materias primas alternativas a las utilizadas tradicionalmente, obteniendo siempre productos finales con un nivel prestacional óptimo.

Este trabajo de investigación realiza un estudio comparativo del efecto que tiene la incorporación de un 10% en peso de residuos procedentes de la industria extractiva y de la obtención de energía eléctrica en las prestaciones durables de los nuevos cementos eco-eficientes. Para ello, se fabricaron probetas prismáticas de 1x1x6 cm de pasta, que posteriormente fueron curadas y expuestas en un medio rico en sulfatos. Una vez finalizado el periodo de exposición fueron sometidos a una caracterización mecánica y a un estudio microestructural identificando principalmente los productos resultantes de esta exposición.

La conclusión principal obtenida del presente estudio es que la incorporación de estos residuos no provoca una pérdida de las prestaciones durables de los materiales de base cementos expuestos a ambientes ricos en sulfatos.

8.1. INTRODUCCIÓN

El uso de adiciones en el diseño de cementos (ceniza volante, humo de sílice, puzolanas naturales, etc.) se encuentra recogido en la norma UNE EN 197-1 (AENOR 2011c), permitiendo de este modo la incorporación de las mismas en distintos porcentajes de sustitución (6-55% en peso) en función de la naturaleza de la adición y tipo de cemento. El empleo de cementos con adiciones ha crecido rápidamente debido principalmente a que se consigue una disminución de las emisiones de gases a la atmósfera durante la producción del cemento (Medina et al. 2013a) y a la mejora de las propiedades físicas, mecánicas y durables (Schneider et al. 2011) de estos cementos con adiciones.

La elección de los cementos empleados en el diseño de materiales de base cemento debe de ser evaluada desde una doble perspectiva: i) capacidad de desarrollar unas prestaciones mecánicas óptimas; y ii) afinidad de ejercer interacciones con los agentes agresivos potenciales, los cuales pueden comprometer su comportamiento desde un punto de vista y de seguridad estructural. Por este motivo, cuando se diseñan nuevos cementos, con adiciones no tradicionales, como es el caso de la utilización de residuos, es imprescindible el estudio de su comportamiento frente a la clase de exposición ambiental (sustancias y medios agresivos) a la que van a estar expuestos debido a la influencia directa en el comportamiento durable a lo largo de la vida útil de los morteros y hormigones en los que vayan a ser incorporados.

El ataque por la acción de sulfatos consiste principalmente en la formación de nuevos productos, tales como, yeso ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), taumasita ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), o una mezcla de los mismos. Estos compuestos se caracterizan todos ellos por tener un carácter expansivo al presentar un volumen mayor que los productos iniciales, lo que conlleva la aparición de tensiones internas crecientes que ocasionan el posterior deterioro y destrucción de las matrices cementicias.

Durante la última década, muchas han sido las investigaciones que se han centrado en la búsqueda de nuevos materiales puzolánicos como alternativa a las puzolanas tradicionales usadas en la fabricación de cementos comerciales, tales como residuos cerámicos (El-Gamal et al. 2017; Medina et al. 2016b; Pelisser et al. 2012), residuos de construcción y demolición (Asensio et al. 2014; Asensio 2016), residuos de la industria extractiva (Frías et al. 2014; Medina et al. 2017a; Medina et al. 2017b; Singh et al. 2017a) y de la industria de obtención de energía eléctrica (Frías et al. 2011; Medina et al. 2017c). Los resultados obtenidos desde un punto de vista de prestaciones físicas y mecánicas han sido satisfactorios, existiendo una laguna científica en el comportamiento durable de los cementos diseñados con alguna de estas nuevas adiciones.

El presente trabajo estudia la influencia que tienen los residuos procedentes de la industria extractiva del granito y de la obtención de energía eléctrica a partir de biomasa sobre el comportamiento durable de los cementos frente al ataque externo por sulfatos. Para ello, se llevó a cabo la preparación de las pastas de cemento elaboradas con un 10% de diferentes residuos, comparada con la matriz de cemento de referencia, de acuerdo con la metodología establecida por Köch-Steinegger (Koch and Steinegger 1960). De este modo es posible evaluar la durabilidad de los nuevos cementos diseñados en función de los índices de corrosión y la variación de peso frente a la acción de los sulfatos. Asimismo, se identificó desde un punto de vista morfológico las fases potencialmente expansivas formadas en las nuevas matrices de cemento. Finalmente, se realizó un análisis estadístico para evaluar el grado de significancia de los factores (porcentaje, medio y tipo adición) en las variables dependientes (peso, compresión y flexión).

8.2. MATERIALES, MÉTODOS Y PARTE EXPERIMENTAL

8.2.1. Materiales

El residuo de la industria extractiva de granito (AF) procede de la actividad industrial de extracción y obtención de piedra ornamental de granito de la

comunidad autónoma de Extremadura (España). Este residuo es recogido directamente de las escombreras de lodos existentes actualmente y posteriormente acopiado en el laboratorio.

El segundo residuo empleado procede de las plantas de obtención de energía eléctrica a partir de biomasa (EB) existentes en España, recogido directamente de la propia planta.

La composición química y mineralógica de estos residuos, obtenida por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X respectivamente, se encuentra recogida en los trabajos publicados previamente (Medina et al. 2017b). La diferencia composicional existente entre ambos se traduce en un comportamiento puzolánico distinto, presentado el residuo granítico una cinética de reacción más lenta que el residuo procedente de las plantas de energía eléctrica.

Finalmente, el cemento utilizado es un cemento gris común designado como CEM I 42.5R procedente de la central de cemento de LAFARGE – HOLCIM ubicada en Toledo (España).

8.2.2. Método de ensayo

Las pastas diseñadas (OPC, OPC+10AF y OPC+10EB) fueron fabricadas con agua desionizada con una relación agua/ cemento igual a 0,5. Una vez amasadas, se fabricaron 12 probetas prismáticas de 1x1x6 cm por mezcla y medio de exposición (sulfatos y agua). Al cabo de las primeras 24 horas se procedió a su desmoldeo y posterior curado durante 21 días a una humedad del 100% y temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Finalmente, grupos de 12 probetas fueron sumergidas y suspendidas en una solución agresiva de sulfato sódico (disolución de Na_2SO_4 al 4,4% en peso con una relación volumétrica de disolución de sulfato y pasta de 22) y agua desionizada como medio de referencia durante 90 días a 20°C (Figura 8.1).



Figura 8.1. Probetas fabricadas y expuestas a la disolución de sulfato sódico

La evaluación del comportamiento durable de los nuevos cementos frente a los sulfatos es llevada a cabo a partir de las resistencias a compresión y flexotracción obtenidas a las edades de 0 y 90 días de exposición. Con estos valores se calculan los índices de corrosión (Ic) y de resistencia química (Irq).

El índice de corrosión (Ic) evalúa el comportamiento entre las pastas de cemento de referencia (OPC) y las pastas de mezcla (cemento + 10% en peso de adición) frente al medio agresivo. Este índice es determinado como el cociente de la prestación mecánica de las pastas en sulfato respecto a la mostrada por las mismas pastas expuestas en agua.

Por otro lado, el índice de resistencia química (Irq), permite conocer si la adición mejora ($Irq > 1$) o empeora ($Irq < 1$) el comportamiento frente al medio agresivo considerado. Este índice se obtiene mediante el cociente entre la prestación mecánica de la pasta con adición y la pasta de referencia expuesta a sulfatos durante 90 días.

8.2.3. Parte experimental

La identificación de fases, así como la morfología de las mismas de las pastas expuestas al ataque de sulfatos fueron estudiadas por un microscopio electrónico HITACHI S-4800 equipado con un analizador Bruker de energía dispersiva de rayos X (EDX).

Respecto al comportamiento mecánico de las pastas fue evaluado sobre probetas prismáticas de 1x1x6 cm en una prensa mecánica modelo IBERTEST AUTOTEST 200/10-SW.

Finalmente, indicar que para llevar a cabo el análisis estadístico se ha empleado el programa IBM SPSS Statistics versión 22, verificando que todas las variables dependientes siguen una distribución normal, tal y como se muestra en la Figura 8.2.

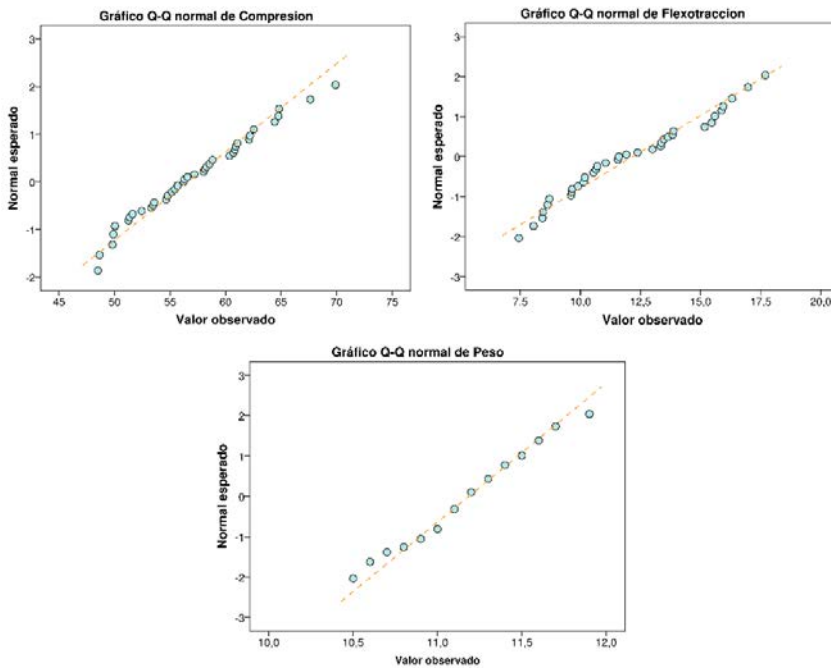


Figura 8.2. Distribución normal de las variables analizadas: resistencia a compresión, flexotracción y peso

8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.3.1. *Comportamiento durable frente a la acción de los sulfatos*

La Tabla 8.1 muestra los valores obtenidos de las propiedades estudiadas en las pastas expuestas a los medios agresivos durante 90 días. En la misma, puede observarse que la exposición de las pastas a los sulfatos provoca un incremento del

peso como consecuencia de la formación de nuevos compuestos que rellenan el sistema poroso, tal y como observaron previamente otros autores (Zhu et al. 2013).

Tabla 8.1. Propiedades de las pastas expuestas a los medios durante 90 días

Propiedad	Medio exposición	Pasta		
		OPC	OPC+10AF	OPC+10EB
Peso (g)	Agua	11,23	11,17	10,68
	Sulfatos	11,46	11,18	10,98
Resistencia compresión (MPa)	Agua	57,59	53,70	53,71
	Sulfatos	61,47	56,97	61,52
Resistencia flexotracción (MPa)	Agua	9,62	9,96	10,35
	Sulfatos	14,75	13,68	14,60

En la Figura 8.3 se muestra el índice de corrosión y de resistencia química para las pastas analizadas (OPC, OPC+10AF y OPC+10EB) después de 90 días de inmersión en una disolución de sulfato sódico. En la misma, puede observarse que el valor de índice de corrosión (I_c) de los cementos que incorporan los residuos AF y EB es mayor a la unidad, poniendo de manifiesto que la incorporación de estas adiciones no afecta negativamente en el comportamiento durable.

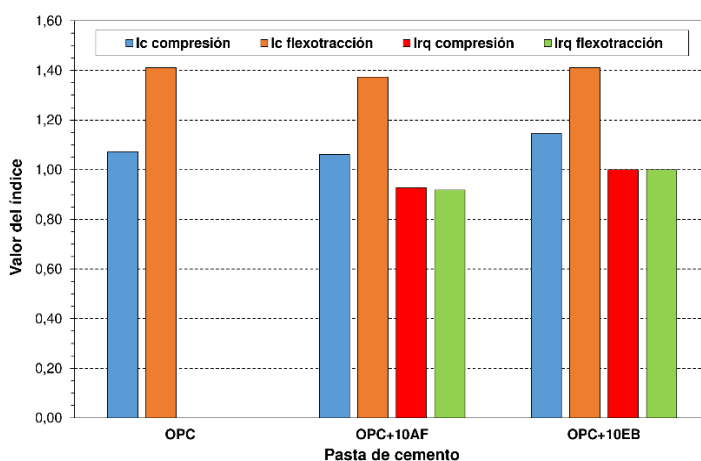


Figura 8.3. Índice de corrosión (I_c) y resistencia química (I_{r_q}) de las pastas analizadas después de 90 días de exposición

Respecto a los valores del índice de resistencia química (*Irq*) se observa que las pastas con el residuo AF y EB tienen un valor inferior (*Irq* = 0,92) e igual a la unidad, respectivamente. Adicionalmente, destacar que independientemente del residuo empleado, estas pastas pueden ser consideradas resistentes a los sulfatos, al presentar un *Irq* > 0,7 (Koch and Steinegger 1960).

La Tabla 8.2 muestra el efecto (p-valor) de los factores (porcentaje de sustitución y medio de exposición) en las propiedades de las pastas estudiadas mediante el análisis de diferencias entre las medias de los grupos existentes para cada factor.

Tabla 8.2. Efecto del porcentaje de sustitución y medio de exposición en las propiedades estudiadas

Propiedad analizada	Efecto del factor porcentaje en las propiedades de la pasta	Efecto del factor medio de exposición en las propiedades de las pastas
Resistencia a compresión	0,072	0,001
Resistencia a flexotracción	0,901	0,000
Peso	0,000	0,030

En la misma, se pone de manifiesto que el factor porcentaje de incorporación tiene solamente un efecto significativo (p-valor < 0,05) en el peso final, no influyendo negativamente en las prestaciones mecánicas de los nuevos cementos, tal y como se observaba inicialmente en la Tabla 8.1. Respecto al factor medio de exposición, se aprecia que en este caso influye activamente (p-valor < 0,05) en las propiedades finales de los cementos.

Finalmente, en cuanto al efecto del tipo de adición, la Tabla 8.3 pone de manifiesto que la diferencia entre grupos (OPC, AF y LB) es significativa (p-valor <0,05) para el peso, no existiendo un efecto estadísticamente representativo en las prestaciones mecánicas.

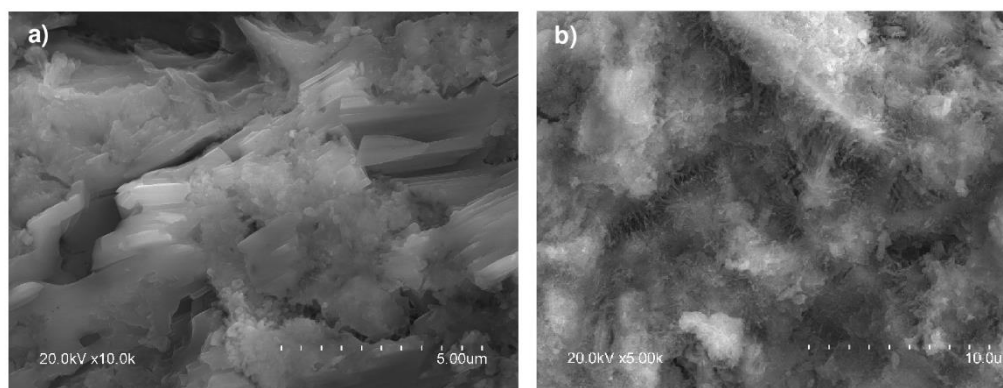
Tabla 8.3. Efecto del tipo de adición en las propiedades estudiadas

Grupos		Resistencia compresión	Resistencia flexotracción	Peso
OPC	AF	0,124	0,972	0,015
	LB	0,645	0,982	0,000
AF	OP	0,124	0,972	0,015
	LB	0,995	0,882	0,001
LB	OP	0,645	0,982	0,000
	AF	0,995	0,882	0,001

Nota. - OP: sin adición; AF: residuos de la industria extractiva del granito; y LB: residuos de la industria de obtención de energía eléctrica

8.3.2. Productos de reacción por la acción de los sulfatos

El estudio por microscopia electrónica de barrido (SEM) de las pastas OPC, OPC+10AF y OPC+10LB es mostrado en la Figura 8.4, observarse en la matriz cementante la presencia de placas de yeso resultantes de la reacción entre los sulfatos externos y la portlandita existente en las pastas de cemento. Respecto a la etringita se presenta mediante la formación de cristales aciculares y alargados de “aspecto de erizo” (Komatsu et al. 2009), tal y como se observa en la Figura 8.4.b.

**Figura 8.4.** Morfología de las formaciones: a) Placas de yeso; y b) Etringita

8.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que pueden extraerse del presente trabajo de investigación se enumeran a continuación:

- Los valores del índice de corrosión (I_c) a la acción de sulfatos ponen de relieve que la resistencia de los cementos con AF y EB expuestos a sulfatos se mantienen prácticamente constante al que se obtienen en agua desionizada.
- Los valores del índice de resistencia química (I_{rq}) son superiores a 0,7 por lo que los nuevos cementos son resistentes al ataque de sulfatos.
- La incorporación de las adiciones (AF y EB) no tienen un efecto significativo en las prestaciones mecánicas de las pastas.
- No se observan diferencias entre los productos de hidratación de las pastas, en presencia de sulfatos, debidas a la incorporación de los residuos.

Capítulo

9

CONCLUSIONES GENERALES

9. CONCLUSIONES GENERALES

Como se han incluido las conclusiones en cada capítulo (capítulo 4 – 8) de la presente tesis doctoral, en este apartado final solo se destacan las conclusiones más importantes, de acuerdo a los objetivos planteados y resultados de los mismos:

Caracterización del lodo de granito

- Composición química con alto contenido en sílice (~70%) y alúmina (~15%), siendo el valor de la sílice reactiva (22%) muy cercano al exigido al recomendado ($\geq 25\%$) para un material puzolánico según la norma UNE EN 197-1.
- Composición mineralógica formada por filosilicatos (moscovita, biotita, chamosita y caolinita), feldespatos potásicos y sódicos (ortoclasa y albita), tectosilicatos (cuarzo) y hematite.
- Actividad puzolánica baja a temprana edad e intermedia a larga edad, presentando una actividad similar a otras adiciones tales como las escorias de cobre y SiMn, aunque muy inferior a adiciones altamente puzolánicas como el humo de sílice.
- La activación térmica (600°C o 700°C) del residuo produce ligeras transformaciones mineralógicas (caolinita \rightarrow metacaolinita).
- La activación térmica del residuo granítico no produce una mejora apreciable de la actividad puzolánica.

Propiedades físicas y químicas de los nuevos cementos

- Los nuevos cementos con adición de residuo granítico (10% o 20%) cumplen con los requisitos físicos (estabilidad de volumen y tiempo inicial de fraguado) establecidos en la norma UNE EN 197-1.
- Los nuevos cementos con adición de residuo granítico (10% o 20%) cumplen con los requisitos químicos (contenido de cloruros y sulfatos) establecidos en la norma UNE EN 197-1.

- Los cementos con un 20% de lodo de granito cumplen adicionalmente el requisito del ensayo de puzolanicidad recomendado por la norma UNE EN 197-1 para los cementos puzolánicos, pudiendo ser considerados cementos tipo CEM IV/A.

Propiedades de los morteros y pastas

- La adición de residuo granítico produce similares fases hidratadas que las formadas en una pasta de cemento portland sin adiciones.
- Disminución de las propiedades mecánicas de las pastas con un 20% de residuo granítico, reduciéndose la diferencia a largas edades.
- Las prestaciones mecánicas de los morteros con lodos de granito disminuyen con el porcentaje de sustitución respecto al mortero convencional. Estas diferencias prestacionales se ven reducidas con el tiempo de curado debido a la lenta actividad puzolánica que manifiesta esta tipología de adición.
- Los morteros diseñados cumplen con los requisitos mecánicos exigidos en la norma UNE EN 197-1 para cementos de clase resistente 42.5 N y 42.5 R. A la luz de esta propiedad, los nuevos cementos pueden ser designados como CEM II/A.
- Los nuevos cementos que incorporan un 20% de residuo granítico cumplen con el requisito del calor de hidratación para ser considerados como cementos de bajo calor de hidratación (CEM II/A LH) de acuerdo a la norma EN 197-1.
- Los nuevos cementos tienen mayores valores de L^* que el patrón, lo que puede hacerles atractivos para determinadas aplicaciones con fines estéticos.

Estudio microestructural

- El diámetro medio de poro disminuye con la edad, siendo esta disminución más significativa en los morteros con incorporación de residuo granítico.
- Disminución de la cantidad de portlandita en los morteros con adición de residuo granítico debido a su reacción puzolánica.

- Los geles C-S-H procedentes de los cementos con incorporación de residuo granítico presentan la misma morfología y relación C/S similar a la mostrada por los geles procedentes del cemento patrón.
- El gel C-S-H de las pastas con un 20% de residuo granítico está formado únicamente por unidades Q^1 , Q^2 y $Q^2(1Al)$ con valor de longitud media de cadena (MCL) muy similar al gel C-S-H de una pasta de cemento ordinaria.

Durabilidad

- El residuo granítico no presenta reactividad álcali-árido y es apto para la fabricación de nuevos cementos.
- La incorporación del nuevo residuo provoca un pequeño incremento de la resistividad eléctrica y un aumento del factor de edad respecto a los morteros convencionales, dotando a estos de una mejor protección frente a la corrosión.
- La incorporación parcial de esta nueva adición provoca un pequeño incremento en la absorción de agua total y capilar, no comprometiendo su comportamiento durable.
- La adición parcial de los lodos de granito en el diseño de nuevos cementos reduce los fenómenos de retracción por secado y expansión, disminuyendo consecuentemente el riesgo de aparición de fisuras a edades tempranas.
- La incorporación de un 10% de adición de lodo de granito permite obtener cementos resistentes a los sulfatos.

Finalmente, a modo de resumen señalar los siguientes aspectos:

1. Los cementos que incorporan parcialmente los residuos de lodo de granito cumplen los requisitos físicos, químicos y mecánicos exigidos para los cementos comunes recogidos en la norma UNE EN 197-1. Por todo ello, estos nuevos cementos podrían ser utilizados en el diseño de nuevos materiales de base cementos, tales como morteros u hormigones.

2. El residuo de granito procedente directamente de la actividad industrial podría ser utilizado como adición activa en el diseño de nuevos cementos eco-eficientes, sin necesidad de un tratamiento térmico previo.
3. La durabilidad de los nuevos cementos no se ve afectada de manera significativa por la incorporación de los lodos de granito. Este buen comportamiento hace que sea posible su utilización en ambientes agresivos.
4. Los cementos fabricados con el residuo de granito: i) son de bajo calor de hidratación, por lo que son idóneos para la puesta en obra de hormigón en masa, donde se utilizan grandes cantidades de cemento (presas, etc.); y ii) muestran unas propiedades cromáticas adecuadas, dotando a los nuevos materiales de base cementos de unas propiedades estéticas óptimas para su empleo en el diseño de mobiliario urbano de hormigón.

Referencias



REFERENCIAS

REFERENCIAS

A

- Abas, N. F. and Karim, M. A.. Properties of mortar blocks with waste concrete ash (wca) as a cement replacement. *Jurnal Teknologi*, 2015, 75(5), 13-18.
- Abd Elmoaty, A. E. M. Mechanical properties and corrosion resistance of concrete modified with granite dust. *Construction and Building Materials*, 2013, 47 (10), 743-752.
- Abukersh, S. A. and Fairfield, C. A. Recycled aggregate concrete produced with red granite dust as a partial cement replacement. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(10), 4088-4094.
- Acchar, W., Vieira, F. A. and Hotza, D. Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Materials Science and Engineering: A*, 2006a, 419(1-2), 306-309.
- Acchar, W., Vieira, F. A. and Segadães, A. M. Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: Properties and microstructure development. *Materials Science and Engineering: A*, 2006b, 435-436, 606-610.
- AENOR. UNE 146508:1999 EX. Ensayo de áridos. Determinación de la reactividad potencial álcali-sílice y álcali-silicato de los áridos. Método acelerado en probetas de mortero. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 1999.
- AENOR. UNE-EN 196-1:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2005.
- AENOR. UNE 83982:2008. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón

-
- endurecido. Método Fagerlund. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2008.
- AENOR. UNE-EN 196-5:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2011a.
- AENOR. UNE-EN 196-9:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 9: Determinación del calor de hidratación. Método semiadiabático. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2011b.
- AENOR. UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2011c.
- AENOR. UNE 80225:2012. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en la cenizas volantes. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2012a
- AENOR. UNE 80117:2012. Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación del color en el cemento y clínker blanco. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2012b.
- AENOR. UNE 80305:2012. Cementos blancos. *Asociación Nacional de Normalización y Certificación*, 2012c.
- AENOR. UNE 83980:2014. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua del hormigón. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2014a.
- AENOR. UNE 83988-2:2014. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2014b.

- AENOR. UNE EN 14216:2015. Cemento. Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos especiales de muy bajo calor de hidratación. *Asociación Nacional de Normalización y Certificación*, 2015.
- AENOR. UNE 80112:2016. Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la retracción de secado y del hinchamiento en agua. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2016.
- AENOR. UNE 80303-2:2017. Cementos con características adicionales. Parte 2: Cementos resistentes al agua de mar. *Asociación Nacional de Normalización y Certificación*, 2017a.
- AENOR. UNE-EN 196-3: 2017. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, 2017b.
- Agrupación de Fabricante de Cemento de España. *Anuario del sector cementero español 2015*. Edition ed. Madrid: Oficemen, <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/Anuario-Oficemen-2015-compressed.pdf> (Fecha consulta: 26/02/2018), OFICIEMEN, 2016.
- Agrupación de Fabricantes de Cemento de España *Hoja de ruta de la industria española del cemento para la reducción de emisiones de carbono a 2050*. Edition ed. Madrid: OFICEMEN, 2016.
- Agrupación de Fabricantes de Cemento de España. La industria cementera en el marco de la economía circular. In. <https://www.oficemen.com/sostenibilidad/economia-circular/> (Fecha consulta: 26/02/2018). OFICEMEN, 2017.
- Akyuz, S., Akyuz, T. Basaran, S. Bolcal, C. and Gulec, A. Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 48(2), 276-280.

-
- Al-Fadala, S., Chakkamalayath, J., Al-Bahar,S., Al-Aibani, A., and Ahmed, S. Significance of performance based specifications in the qualification and characterization of blended cement using volcanic ash. *Construction and Building Materials*, 2017, 144, 532-540.
- Albarrán, C., Liso, M. J., and López-Munguira, A.. El granito como roca ornamental en Extremadura. In T.S.Y.M.M. Jordan ed. *Geomateriales. Materiales de construcción y desarrollo sostenible*. Valencia: Ayuntamiento de Castellón de la Plana, 2009.
- Alejandre, F. J. *Historia, caracterización y restauración de morteros*. Edtion ed. Sevilla - España, *Universidad de Sevilla, Instituto Universitario de Arquitectura y Ciencias de la Construcción*, 2002. ISBN 84-472-0773-0.
- Ambroise, J., Martin-Calle, S. and Pera, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin. *International Concrete. Special Publication*, 1992, 132, 731-748.
- American Society for Testing and Materials. D 4404-84: Test method for determination of pore volume and pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry. ASTM International, 2004.
- Andrade, C. and D´Andrea, R.. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y su durabilidad. *Revista ALCONPAT*, 2011, vol. 1, 93-101.
- Andrade, C. and D´Andréa, R. Electrical resistivity as microstructural parameter for the calculation of reinforcement service life. *Pro061. International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*. Delft, The Netherlands: RILEM Publications, 2008, 483-1490.
- Andrade, C., Fullea, J. and Alonso, C. The use of the graph corrosion rate-resistivity in the measurement of the corrosion current. PRO 18. *International Workshop MESINA on Measurement and Interpretation of the on-Site Corrosion Rate*. 2000, vol. 18, 157-165.

- Aprianti, E., Shafigh, P., Bahri, S. and Farahani, J. N. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Construction and Building Materials*, 2015, 74(0), 176-187.
- Aras, A. The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies. *Applied Clay Science*, 2004, 24(3-4), 257-269.
- Arenas-Piedrahita, J. C., Montes-García, P., Mendoza-Rangel, J. M., López Calvo, H. Z., Valdez-Tamez, P.L. and Martínez-Reyes, J. Mechanical and durability properties of mortars prepared with untreated sugarcane bagasse ash and untreated fly ash. *Construction and Building Materials*, 2016, 105, 69-81.
- Argiz, C. La economía circular en el contexto de las futuras normas de especificaciones de cementos. *Cemento Hormigón*, 2016, 976, 18-25.
- Aruntaş, H. Y., Gürü, M., Dayi, M. and Tekin, İ. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Materials & Design*, 2010, 31(8), 4039-4042.
- Arvaniti, E. C., Juenger, M.C.G.S., Bernal, A., Duchesne, J., Provis, J.L., Klemm, A. and De Belie, N. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. *Materials and Structures*, 2015, 48(11), 3687-3701.
- Asensio, E., Medina, C., Sánchez de Rojas M. I. and M. Frias. Blended cements based on C&DW: its influence in the pozzolanicity. *Construction Materials and Structures*, 2014, 370-377.
- Asensio, E., Medina, C., Frias, M. and Sánchez de Rojas, M. I. Characterization of Ceramic-Based Construction and Demolition Waste: Use as Pozzolan in Cements. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99 (12), 4121-4127.
- Ayangade, J. A., Olusola, K. O., Ikpo I. J., and Ata, O. Effect of granite dust on the performance characteristics of kernelrazzo floor finish. *Building and Environment*, 2004, 39(10), 1207-1212.

- Bacarji, E., Toledo Filho, R. D., Koenders, E. A. B., Figueiredo, E. P. and Lopes, J.L.M.P. Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers. *Construction and Building Materials*, 2013, 45, 1-10.
- Baert, G., Hoste, S., De Schutter, G. and De Belie, N. Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 94(2), 485-492.
- Baeza, F., Paya, J., Galao, O., Saval, J. M. and Garcés, P. Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 2014, 66, 645-653.
- Baquerizo, L. G., Matschei, T., Scrivener, K. L., Saeidpour, M. and Wadsó, L. Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*, 2015, 73, 143-157.
- Baroghel-Bouny, V., Kinomura, K., Thiery, M. and Moscardelli, S. Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(8), 832-847.
- Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E. and Bahadori, A. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 51, 142-161.
- Benli, A., Karatas, M. and Bakir, Y. An experimental study of different curing regimes on the mechanical properties and sorptivity of self-compacting mortars with fly ash and silica fume. *Construction and Building Materials*, 2017, 144, 552-562.
- Bhatty, J. I. Hydration versus strength in a portland-cement developed from domestic mineral wastes - A comparative-study. *Thermochimica Acta*, 1986, 106, 93-103.

- Brindley, G. W. and Nakahira, M. The kaolinite-mullite reaction series .2. Metakaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959 1959, 42(7), 314-318.
- Bustillo, M. *Hormigones y Morteros*. Edtion ed. Madrid: Fuego Editores, 2008. p. 719. ISBN 978-84-935279-1-4.

C

- Cabrera, M., Agrela, F., Ayuso, J., Galvin, A. P. and Rosales, J. Feasible use of biomass bottom ash in the manufacture of cement treated recycled materials. *Materials and Structures*, 2016, 49(8), 3227-3238.
- Cachim, P. B. Mechanical properties of brick aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(3), 1292-1297.
- Calleja, J. Adiciones y cementos con adiciones. *Materiales de Construcción*, 1983, (190-191), 25-52.
- Careddu, N., Siotto, G., Siotto, R. and Tilocca, C. From landfill to water, land and life: The creation of the Centre for stone materials aimed at secondary processing. *Resources Policy*, 2013, 38(3), 258-265.
- Cassagnabère, F., Mouret, M. and Escadeillas, G. Early hydration of clinker-slag-metakaolin combination in steam curing conditions, relation with mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(12), 1164-1173.
- Cavani, F., Trifirò, F. and Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, 11(2), 173-301.
- CEMBUREAU. Activity report 2016, <https://cembureau.eu/media/1635/activity-report-2016.pdf> [Fecha de acceso: 2018/01/30]: 2017.
- Centro de Estudios de Experimentación de Obras Públicas. Sludge from ornamental stone cutting and superficial treatment. CEDEX, Madrid (Spain), http://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_LODOSPROCEDENTESDEL

ORTEYTRATAMIENTODELAPIEDRAORNAMENTALNOV2015.pdf [Fecha de acceso: 2016/09/27], 2015.

Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. Piedra ornamental. Catálogo de residuos utilizables en construcción. CEDEX, Madrid: CEDEX. <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/41/piedra-ornamental/>, 2015.

Chaipanich, A. and Nochaiya, T. Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 99(2), 487-493.

Chandrasekaran, A., Rajalakshmi, A., Ravisankar R. and Kalarasai, S. Analysis of beach rock samples of Andaman Island, India by spectroscopic techniques. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2015, 2(1), 55-64.

Chen, Z. and Poon, C. S. Comparative studies on the effects of sewage sludge ash and fly ash on cement hydration and properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 2017, 154, 791-803.

Comisión Permanente del Hormigón *Instrucción Hormigón Estructural. EHE-08*. Edtion ed. Madrid: Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, 2008. p. 704

Cruz, J. M., Payá, J., Lalinde, L. F. and Fita, I. C.. Evaluation of electric properties of cement mortars containing pozzolans. *Materiales de Construcción*, 2010, 61 (301), 7-26.

D

Dassekpo, J.B.M., Zha, X. and Zhan, J. Compressive strength performance of geopolymer paste derived from Completely Decomposed Granite (CDG) and partial fly ash replacement. *Construction and Building Materials*, 2017, 138, 195-203.

- De Lomas, M. G., Sánchez de Rojas M. I. and Frias, M. Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 90(2), 443-447.
- Deboucha, W., Leklou, N., Khelidj, A. and Oudjit, M.N. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration. *Construction and Building Materials*, 2017, 146, 687-701.
- Di Bella, C., Wyrzykowski, M. and Lura, P. Evaluation of the ultimate drying shrinkage of cement-based mortars with poroelastic models. *Materials and Structures*, 2017, 50(1), 3-13.
- Diamond, S. Cement paste microstructure: an overview at several levels. In *Proceedings of the 7th Congr. Hydraulic Cement pastes: Their structure and properties*, 1976, SLEFFIELD ed., 2-30.

Ɖ

- El-Gamal, S.M.A., El-Hosiny, F. I., Amin, M. S. and Sayed, D. G. Ceramic waste as an efficient material for enhancing the fire resistance and mechanical properties of hardened Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, 2017, 154(Supplement C), 1062-1078.
- Engin, T. and Ari, V. Energy auditing and recovery for dry type cement rotary kiln systems - A case study. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46(4), 551-562.
- Escalante-Garcia, J. I. Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(11), 1883-1888.
- European Commission. Commission Decision 2000/532/EC. European List of Waste. In Brussels (Belgium), 2000, p. 31.

European Commission. *Non-energy mineral extraction and Natura 2000*. Edition ed. Luxembourg: Publication Office of the European Union, 2011. ISBN 978-92-79-18646-2.

European Union. Waste statistics. In.: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics [Fecha de consulta: 01/09/2017], 2017.

F

Fagerlund, G. On the capillarity of concrete. *Proceedings of the Cement AB, Head Technical Development*, 1982, N.C. RESEARCH ed., 20.

Fajardo, G., Valdez, P. and Pacheco, J. Corrosion of steel rebar embedded in natural pozzolan based mortars exposed to chlorides. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(2), 768-774.

Farmer, V. C. *The Infrared Spectra of Minerals*. Edition ed. London, U.K., 1994.

Farmer, V. C. Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2000, 56(5), 927-930.

Farmer, V. C. and Russell, J. D. The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, 1964, 20(7), 1149-1173.

Fernández Cánovas, M. *Hormigón*. Edition ed. Madrid: Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 2007. 666 p. ISBN 978-380-0364-0.

Fernández, R., Nebreda, B., De La Villa, R. V., García, R., Frías, M. Mineralogical and chemical evolution of hydrated phases in the pozzolanic reaction of calcined paper sludge. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(10), 775-782.

Fernández-Carrasco, L. and Vázquez, T. Aplicación de la espectroscopia infrarroja al estudio de cemento aluminoso. *Materiales de Construcción*, 1996, 46(241), 53-65.

- Ferreiro, S., Frías, M., Vigil, R. and Sánchez de Rojas, M. I. The influence of thermal activation of art paper sludge on the technical properties of blended Portland cements. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 37, 136-142.
- Fonseca, P. C. and Jennings, H. M. The effect of drying on early-age morphology of C-S-H as observed in environmental SEM. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(12), 1673-1680.
- Frias, M., Sánchez de Rojas, M. I. and Cabrera, J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(2), 209-216.
- Frias, M., Sánchez de Rojas, M.I., Menendez, I., De Lomas, M. G., Rodríguez, C. Properties of SiMn slag as a pozzolanic material in portland cement manufacture. *Materiales de Construcción*, 2005, 55(280), 53-62.
- Frias, M., Sánchez de Rojas, M.I., Santamaría, J. and Rodríguez, C. Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(3), 487-491.
- Frias, M., Rodriguez Largo, O., Garcia Jimenez, R. and Vegas, I. Influence of Activation Temperature on Reaction Kinetics in Recycled Clay Waste-Calcium Hydroxide Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008a, 91(12), 4044-4051.
- Frías, M., García, R., Vigil, R. and Ferreiro, S. Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material. *Applied Clay Science*, 2008b, 42(1-2), 189-193.
- Frías, M., Villar, E. and Savastano, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(4), 490-496.
- Frías, M., Vigil, R., Sánchez de Rojas, M. I., Medina, C., Juan, A. Scientific Aspects of Kaolinite Based Coal Mining Wastes in Pozzolan/Ca(OH)₂ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012a, 95(1), 386-391.

-
- Frías, M., Vigil, R., García, R., Rodríguez, O., Goñi, S. Vegas, I. Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different metakaolinite by-products: Influence of the activation process. *Applied Clay Science*, 2012b, 56, 48-52.
- Frias, M., Sánchez de Rojas, M. I., Garcia, R., Juan, A., Medina, C. Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement. *Cement & Concrete Composites*, 2012c, 34(5), 678-683.
- Frias, M., Vigil, R., Garcia, R., de Soto, I., Medina, C., Sánche de Rojas, M.I. Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes. *Cement & Concrete Composites*, 2014, 48, 19-25.

G

- Gadsden, J. A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Edtion ed. London: Butterworths, 1975.
- Galan, I., Andrade, C. and Castellote, M. Thermogravimetric analysis for monitoring carbonation of cementitious materials Uptake of CO₂ and deepening in C-S-H knowledge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 110(1), 309-319.
- Galetakis, M. and Soutana, A. A review on the utilisation of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. *Construction and Building Materials*, 2016, 102, Part 1, 769-781.
- Gallucci, E., Zhang, X. and Scrivener, K. L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*, 2013, 53, 185-195.
- Gameiro, A., Santos Silva, A., Veiga, R. and Velosa, A. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochimica Acta*, 2012, 535, 36-41.

- Garbev, K., Bornefeld, M., Beuchle, G. and Stemmermann, P. Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetry study. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(9), 3015-3023.
- Garcia, R., Vigil, R., Vegas, I., Frias, M. and Sánchez de Rojas, M.I. The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(7), 1484-1490.
- García, I. Obtención de cementos eco-eficientes a partir de residuos cerámicos como materia prima alternativa. Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- Gartner, E. and Hirao, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78, 126-142.
- Gastaldini, A. L. G., Isaia, G. C., Hoppe, T. F., Missau, F. and Saciloto, A.P. Influence of the use of rice husk ash on the electrical resistivity of concrete: A technical and economic feasibility study. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(11), 3411-3419.
- Georgescu, M. and Badanoiu, A. Hydration process in 3CaO.SiO₂-silica fume mixtures. *Cement & Concrete Composites*, 1997, 19(4), 295-300.
- Ghosh, S. N. Infra-red spectra of some selected minerals, rocks and products. *Journal of Materials Science*, 1978, 13(9), 1877-1886.
- Gualtieri, A. and Bellotto, M. Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1998, 25(6), 442-452.
- H**
- Hall, C., Hoff, W. D., Taylor, S. C., Wilson, M. A., Yoon, B., Reinhardt, H.W., Sosoro, M., Meredith, P. and Donald, A.M. Water anomaly in capillary liquid absorption by

-
- cement-based materials. *Journal of Materials Science Letters*, 1995, 14(17), 1178-1181.
- Hamood, A., Khatib, J. M. and Williams, C. The effectiveness of using Raw Sewage Sludge (RSS) as a water replacement in cement mortar mixes containing Unprocessed Fly Ash (u-FA). *Construction and Building Materials*, 2017, 147, 27-34.
- Hanzic, L., Kosec, L. and Anzel, I. Capillary absorption in concrete and the Lucas-Washburn equation. *Cement & Concrete Composites*, 2010, 32(1), 84-91.
- Hatakeyama, T. and Liu, Z. "Handbook of Thermal Analysis". edited by J.W. SONS. Edition ed. Chichester, England 1998, 1998.
- He, Y., Lu, L., Struble, L., Rapp, J., Mondal, P. and Hu, S. Effect of calcium-silicon ratio on microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature. *Materials and Structures*, 2014, 47(1-2), 311-322.
- Hernandez-Crespo, M. S. and Rincon, J. M. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceramics International*, 2001 2001, 27(6), 713-720.
- Hernández - Crespo, M. S., Martín - Márquez, J., Romero, M. and Rincón, J. M. Reciclado de Residuos en Materiales de Construcción Vítreos y Cerámicos. In IETCC. *Reciclado de Materiales en Construcción. IV Semana de la Ciencia*. Madrid, 2004, p. 55-67.
- Hewlett, P. C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. edited by P.C. HEWLETT. Edition ed. London, 1998. p. 1053. ISBN 0-340-56589-6.
- Ho, D. W. S., Sheinn, A. M. M., Ng, C. C. and Tam, C. T. The use of quarry dust for SCC applications. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(4), 505-511.
- Hojamberdiev, M., Eminov, A. and Xu, Y. Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles. *Ceramics International*, 2011, 37(3), 871-876.

- Holm, J. L. Kaolinites-mullite transformation in different $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems: Thermo-analytical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(7), 1362-1365.
- Hong, C. W., Lee, J. I. and Ryu, J. H. Effects of recycled copper slag as cementitious material in ordinary Portland cement mortar. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2016, 17(7), 768-772.
- Hu, X., Shi, C. J., Shi, Z. G., Tong, B. H. and Wang, D. Early age shrinkage and heat of hydration of cement-fly ash-slag ternary blends. *Construction and Building Materials*, 2017, 153, 857-865.

I

- Ilangovana, R., Mahendrana, N. and Nagamanib, K. Strength and durability properties of concrete containing quarry rock dust as fine aggregate. *ARPJN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2008, 3(5), 20-26.
- International Commission on Illumination. Technical Report: Colorimetry, third edition. In: CIE, 2014.

J

- Jamil, M. Kaish, A.B.M.A., Raman, S.N. and Zain, M.F.M. Pozzolanic contribution of ricechusk ash in cementitious system. *Construction and Building Materials*, 2013, 47, 588-593.
- Jawed, I. and Skalny, J. Alkalies in cement: A review. *Cement and Concrete Research*, 1978, 8(1), 37-51.
- Jiang, S., Kim, B.-G. and AiTcin, P.-C. Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(1), 71-78.

Jitendra, J. and Narayanan, N. Physico-chemical changes in nano-silica and silica fume modified cement pastes in response to leaching. *International Journal of Materials and Structural Integrity*, 2009, 3(2/3), 114-133.

Joshaghani, A. and Moeini, M. A. Evaluating the effects of sugar cane bagasse ash (SCBA) and nanosilica on the mechanical and durability properties of mortar. *Construction and Building Materials*, 2017, 152, 818-831.

Juenger, M. C. G. and Siddique, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78, 71-80.

K

Kakali, G., Perraki, T., Tsvivilis, S. and Badogiannis, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, 2001, 20(1-2), 73-80.

Kakali, G., Tsvivilis, S. and Tsialtas, A. Hydration of ordinary portland cements made from raw mix containing transition element oxides. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(3), 335-340.

Kappel, A., Ottosen, L. M. and Kirkelund, G. M. Colour, compressive strength and workability of mortars with an iron rich sewage sludge ash. *Construction and Building Materials*, 2017, 157, 1199-1205.

Kartini, K., Hamidah, M. S., Norhana, A. R. and Nur Hanani, A. R. Quarry dust fine powder as substitute for ordinary portland cement in concrete mix. *Journal of Engineering Science and Technology*, 2014, 9(2), 191-205.

Kathirvel, P., Saraswathy, V., Karthik, S. P. and Sekar, A. S. S. Strength and Durability Properties of Quaternary Cement Concrete Made with Fly Ash, Rice Husk Ash and Limestone Powder. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2013, 38(3), 589-598.

- Kawabata, Y. and Yamada, K. Evaluation of Alkalinity of Pore Solution Based on the Phase Composition of Cement Hydrates with Supplementary Cementitious Materials and its Relation to Suppressing ASR Expansion. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2015, 13(11), 538-553.
- Kirkpatrick, R. J., Kinsey, R. A., Smith, K. A. and Henderson, D. H. High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. *American Mineralogist*, 1985, 70, 106-123.
- Klimesch, D.S.A.R. *Advances in Cement Technology, chapter 16: "The use of thermal analysis in relation to hydrothermally treated CaO-SiO₂-H₂O and CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O systems"*. Edition ed. New Delhi, Indian, 2002. ISBN 81-88305-04-09.
- Kloppogge, J. T., Hickey, L. and Frost, R. L. Heating stage Raman and infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of synthetic Mg-hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 2001, 18(1-2), 37-49.
- Knapen, E., Cizer, O., Van Balen, K. and Van Gemert, D. Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(11), 3431-3438.
- Koch, A. and Steinegger, U. A rapid test for cements for their behaviour under sulphate attack. *Zem-Kalk-Gips*, 1960, 7, 317-324.
- Komatsu, R., Mizukoshi, N., Makida, K. and Tsukamoto, K. In-situ observation of ettringite crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(3), 1005-1008.
- Kulovana, T., Pokorny, J., Keppert, M., Pavlik, Z. and Cerny, R. Strength Development and Physical Properties of Cement Paste with Incorporated Ceramic Powder. *Materials Science-Medziagotyra*, 2016, 22(1), 82-87.
- Kumar Metha, P. and Monteiro, P. J. M. *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*. Edition ed. United States of America: McGraw-Hill, 2006. 659 p. ISBN 0-07-146289-9.

Kumar, S., Gupta, R. C. and Shrivastava, S. Long term studies on the utilisation of quartz sandstone wastes in cement concrete. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 143, 634-642.

Kwon, Y. H., Kang, S. H., Hong, S. G. and Moon, J. Acceleration of Intended Pozzolanic Reaction under Initial Thermal Treatment for Developing Cementless Fly Ash Based Mortar. *Materials*, 2017, 10(3).

L

Laskou, M., Margomenou-Leonidopoulou, G. and Balek, V. Thermal characterization of bauxite samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 84(1), 141-146.

Lenart, M. Assessment of mortar shrinkage in aspect of organic and inorganic modifiers use. *7th Scientific-Technical Conference on Material Problems in Civil Engineering (Matbud'2015)*, 2015, 108, 309-315.

Li, Y., Liu, Y., Gong, X., Nie, Z., Cui, S., Wang, Z and Chen, W. Environmental impact analysis of blast furnace slag applied to ordinary Portland cement production. *Journal of Cleaner Production*, 2016a, 120, 221-230.

Li, Y., Yu, H., Zheng, L., Wen, J., Wu, C. and Tan, Y. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes. *Construction and Building Materials*, 2013, 38, 1-7.

Li, Z., Afshinnia, K. and Rangaraju, P. R. Effect of alkali content of cement on properties of high performance cementitious mortar. *Construction and Building Materials*, 2016b, 102, Part 1, 631-639.

Lilkov, V. and Stoitchkov, V. Effect of the "Pozzolit" active mineral admixture on the properties of cement mortars and concretes .2. Pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(7), 1073-1081.

- Lin, W.-T., Cheng, A., Huang, R., Wu, Y.-C. and Ha, T.-Y. Rock wool wastes as a supplementary cementitious material replacement in cement-based composites. *Computers and Concrete*, 2013, 11(2), 93-104.
- Lippmaa, E., Maegi, M., Samoson, A., Engelhardt, G. and Grimmer, A.R. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102(15), 4889-4893.
- Liu, Z., Zhang, Y. and Jiang, Q. Continuous tracking of the relationship between resistivity and pore structure of cement pastes. *Construction and Building Materials*, 2014, 53, 26-31.
- Lizarazo-Marriaga, J., Claisse, P. and Ganjian, E. Effect of Steel Slag and Portland Cement in the Rate of Hydration and Strength of Blast Furnace Slag Pastes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011, 23(2), 153-160.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G. and Glasser, F. P. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(1), 1-18.

M

- Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, 31(1), 1-10.
- Madejová, J., Bujdák, J., Janek, M. and Komadel, P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1998, 54(10), 1397-1406.
- Manoharan, C., Sutharsan, P., Venkatachalapathy, R., Vasanthi, S., Dhanapandian, S. and Veeramuthu, K. Spectroscopic and rock magnetic studies on some ancient Indian pottery samples. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2015, 2(1), 39-49.

-
- Marchán, C., Regueiro, M. and Delgado, P. La piedra natural en España: evolución y perspectivas. *Boletín Geológico y Minero*, 2017, 128(2), 395-403.
- Marcos, J., Sánchez, J. and Climent, M. A.. Microstructure and durability of slag cement mortars hardened under different relative humidity conditions. In. C. ANDRADE ed. *Advances in Modeling Concrete Service Life. Proceeding of 4th International RILEM PhD Workshop held in Madrid*. New York, 2010, p. 21-31.
- Marmol, I., Ballester, P., Cerro, S., Monros, G., Morales, J. and Sánchez, L. Use of granite sludge wastes for the production of coloured cement-based mortars. *Cement & Concrete Composites*, 2010, 32(8), 617-622.
- Marsh, B. K. and Day, R. L. Pozzolanic and cementitious reactions of fly-ash in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1988, 18(2), 301-310.
- Martauz, P., Janotka, I., Strigac, J. and Bacuvcik, M. Fundamental properties of industrial hybrid cement: utilization in ready-mixed concretes and shrinkage-reducing applications. *Materiales De Construccion*, 2016, 66(322).
- Martys, N. S. and Ferraris, C. F. Capillary transport in mortars and concrete. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27(5), 747-760.
- Martínez Manent, S. and Ballbe Llonch E. Método de diferenciación de caolinitas y cloritas. *Acta geológica hispánica*, 1985, 20, 245-255.
- Mashaly, A. O., El-Kaliouby, B. A., Shalaby, B. N., El – Gohary, A. M. and Rashwan, M.A. Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112, 731-741.
- Medina, C., Frías, M. and Sánchez de Rojas, M. I. Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate. *Construction and Building Material*, 2012a, 21, 112 - 118.
- Medina, C., Frías, M., Sánchez De Rojas, M. I., Thomas, C. and Polanco, J.A. Gas permeability in concrete containing recycled ceramic sanitary ware aggregate. *Construction and Building Materials*, 2012b, 37(0), 597-605.

- Medina, C., Banfill, P. F. G., Sánchez de Rojas, M. I. and Frías, M. Rheological and calorimetric behaviour of cements blended with containing ceramic sanitary ware and construction/demolition waste. *Construction and Building Materials*, 2013a, 40, 822-831.
- Medina, C., Sánchez de Rojas, M. I., and Frías, M. Properties of recycled ceramic aggregate concretes: Water resistance. *Cement and Concrete Composites*, 2013b, 40, 21-29.
- Medina, C., Zhu, W., Howind, T., Sánchez de Rojas, M. I. and Frías, M. Influence of interfacial transition zone on engineering properties of the concrete manufactured with recycled ceramic aggregate. *Journal of Civil Engineering and Management*, 2015a, 21(1), 83-93.
- Medina, C., Zhu, W., Howind, T., Frías, M. and Sánchez de Rojas, M.I. Effect of the constituents (asphalt, clay materials, floating particles and fines) of construction and demolition waste on the properties of recycled concretes. *Construction and Building Materials*, 2015b, 79, 22-33.
- Medina, C., Sáez Del Bosque, I. F., Asensio, E., Frías, M. and Sánchez de Roja, M.I. Mineralogy and Microstructure of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction in the Sanitary Ware Waste/Ca(OH)₂ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016a, 99(1), 340-348.
- Medina, C., Sáez Del Bosque, I. F., Asensio, E., Frías, M. and Sánchez de Rojas, M.I. New additions for eco-efficient cement design. Impact on calorimetric behaviour and comparison of test methods. *Materials and Structures*, 2016b, 49(11), 4595-4607.
- Medina, C., Sánchez De Rojas, M. I., Thomas, C., Polanco, J. A. and Frías, M. Durability of recycled concrete made with recycled ceramic sanitary ware aggregate. Inter-indicator relationships. *Construction and Building Materials*, 2016c, 105, 480-486.

-
- Medina, G., Sáez Del Bosque, I. F., Frías, M., Sánchez de Rojas, M. I. and Medina, C. Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations. *Journal of Cleaner Production*, 2017a, 148, 467-476.
- Medina, G., Sáez Del Bosque, I. F., Frías, M., Sánchez de Rojas, M. I. and Medina, C. Mineralogical study of granite waste in a pozzolan/Ca(OH)₂ system: Influence of the activation process. *Applied Clay Science*, 2017b, 135, 362-371.
- Medina, J.M., Sáez Del Bosque, I. F., Frías, M., Sánchez de Rojas, M. I. and Medina, C. Characterisation and valorisation of biomass waste as a possible addition in eco-cement design. *Materials and Structures*, 2017c, 50(5), 207.
- Medina, L. E. G., Borunda, E. O. and Elguezabal, A. A. Use of copper slag in the manufacture of portland cement. *Materiales De Construccion*, 2006, 56(281), 31-40.
- Meinhold, R. H., Atakul, H., Davies, T. W. and Slade, R. C. T. Flash calcination of kaolinite studied by DSC, TG and MAS NMR. *Journal of thermal analysis*, 1992, 38(9), 2053-2065.
- Mingarro, F. *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico*. Edtion ed. Madrid - España: Universidad Complutense de Madrid, 1996. ISBN 9788489365841.
- Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022. In. Boletín Oficial de Estado, BOE nº 297 (12/12/2015), 2015.
- Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16). In.: Boletín Oficial de Estado, BOE, nº 153 (25/06/2016), 2016.
- Mintus, F., Hamel, S. and Krumm, W. Wet process rotary cement kilns: modeling and simulation. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2006, 8(2), 112-122.

- Mohammadi-Jam, S. and Waters, K. E. Inverse gas chromatography applications: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 212, 21-44.
- Murdoch, J. B., Stebbins, J. F. and Carmichael, I. S. E. High-resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses; the effect of network-modifying cations. *American Mineralogist*, 1985, 70(3-4), 332-343.
- Murlidhar, B. R., Mohamad, E. T. and Armaghani, D. J. Potential alkali silica reactivity of various rock types in an aggregate granite quarry. *Measurement*, 2016, 81, 221-231.
- Mustafa, S., Khan, M. A., Khan, M. R., Sousa, L. M. O., Hameed, F., Saleem, M. and Niaz, A. Building stone evaluation—A case study of the sub-Himalayas, Muzaffarabad region, Azad Kashmir, Pakistan. *Engineering Geology*, 2016, 209, 56-69.

N

- Nakanishi, E. Y., Frías, M., Martínez-Ramírez, S., Santos, S. F., Rodrigues, M.S., Rodríguez, O. and Savastano, H. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pastes. *Construction and Building Materials*, 2014, 73(0), 391-398.
- Nampi, P. P., Moothetty, P., Berry, F.J., Mortimer, M. and Warriar, K.G. Aluminosilicates with varying alumina–silica ratios: synthesis via a hybrid sol-gel route and structural characterisation. *Dalton Transactions*, 2010, 39, 5101-5107.
- Nirmala, G. and Viruthagiri, G. FT-IR characterization of articulated ceramic bricks with wastes from ceramic industries. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 126, 129-134.

Oikonomopoulos, I. K., Perraki, M., Tougiannidis, N., Perraki, T., Kasper, H.U. and Gurk, M. Clays from Neogene Achlada lignite deposits in Florina basin (Western Macedonia, N. Greece): A prospective resource for the ceramics industry. *Applied Clay Science*, 2015, 103, 1-9.

Ostnor, T. A. and Justnes, H. Durability of mortar with calcined marl as supplementary cementing material. *Advances in Cement Research*, 2014, 26(6), 344-352.

Özen, S., Göncüoğlu, M. C., Liguori, B., De Gennaro, B., Cappelletti, P., Gatta, G. D., Lucolano, F. and Colella, C. A comprehensive evaluation of sedimentary zeolites from Turkey as pozzolanic addition of cement- and lime-based binders. *Construction and Building Materials*, 2016, 105, 46-61.

Pane, I. and Hansen, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(6), 1155-1164.

Paris, J. M., Roessler, J. G., Ferraro, C. C., Deford, H. D. and Townsend, T. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 121, 1-18.

Paya, J., Borrachero, M. V., Monzo, J. and Soriano, L. Studies on the behaviour of different spent fluidized-bed catalytic cracking catalysts on Portland cement. *Materiales De Construccion*, 2009, 59(296), 37-52.

Pelino, M., Cantalini, C. and Rincon, J. M. Preparation and properties of glass-ceramic materials obtained by recycling goethite industrial waste. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(17), 4655-4660.

- Pelisser, F., Steiner, L. R. and Bernardin, A. M. Recycling of porcelain tile polishing residue in portland cement: Hydration efficiency. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(4), 2368-2374.
- Piedra Cluster. Informe sectorial 2014. Spain: 2014.
- Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P. and Tichit, D. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 39(1-2), 229-247.
- Ptáček, P., Kubátová, D., Havlica, J., Brandštetr, J., Soukal, F. and Opravil, T. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*, 2010, 501(1-2), 24-29.
- Puligilla, S. and Mondal, P. Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction. *Cement and Concrete Research*, 2015, 70, 39-49.

R

- Rajamma, R., Senff, L., Ribeiro, M. J., Labrincha, J. A., Ball, R.J., Allen, G.C. and Ferreira, V.M. Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 77, 1-9.
- Ramos, T., Matos, A. M., Schmidt, B., Rio, J. O. and Sousa-Coutinho, J. Granitic quarry sludge waste in mortar: Effect on strength and durability. *Construction and Building Materials*, 2013, 47, 1001-1009.
- Ramos, V., Fernandes, I., Silva, A. S., Soares, D., Fournier, B., Leal, S. and Noronha, F. Assessment of the potential reactivity of granitic rocks - Petrography and expansion tests. *Cement and Concrete Research*, 2016, 86, 63-77.
- Rana, A., Kalla, P., Verma, H. K. and Mohnot, J. K. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 135, 312-331.

-
- Razali, N. M. and Wah, Y. B. Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests. *Journal of Statistical Modeling and Analytics*, 2011, 2(1), 21-33.
- Richardson, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(8), 1131-1147.
- Richardson, I. G., Brough, A. R., Brydson, R., Groves, G. W. and Dobson, C.M. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(9), 2285-2288.
- Rincon, J. M., Romero, M. and Ttp. Recent advances in new type of glass-ceramics glazes (GCG) from natural raw materials and by recycling of industrial wastes. In *Euro Ceramics VII, Pt 1-3*. 2002, vol. 206-2, p. 887-890.
- Rissanen, J., Ohenoja, K., Kinnunen, P. and Illikainen, M. Partial Replacement of Portland-Composite Cement by Fluidized Bed Combustion Fly Ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(8).
- Rodriguez, M. A., Rubio, J., Rubio, F., Liso, M. J. and Oteo, J.L. Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of slates. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45(5), 670-680.
- Rodriguez, O., Frias, M. and Sánchez de Rojas M. I. Influence of the calcined paper sludge on the development of hydration heat in blended cement mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 92(3), 865-871.
- Rodríguez M.A., Rubio, F., Rubio, J., Oteo, J.L. and Murcielago, A. Análisis del tratamiento en medio ácido de partículas de pizarra. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2002, 41(4), 393-398.
- Romero, M., Rincon, J. M. and Acosta, A. Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(10), 1629-1635.

Rosales, J., Cabrera, M., Beltran, M. G., Lopez, M. and Agrela, F. Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 154, 424-435.

Rukzon, S. and Chindaprasirt, P. Strength, porosity, and chloride resistance of mortar using the combination of two kinds of pozzolanic materials. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2013, 20(8), 808-814.

S

Sáez del Bosque, I. F., Martín-Pastor, M., Martínez-Ramírez, S. and Teresa Blanco-Varela, M. Effect of Temperature on C₃S and C₃S plus Nanosilica Hydration and C-S-H Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(3), 957-965.

Sáez del Bosque, I. F., Martínez-Ramírez, S. and Blanco-Varela, M. T. FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Construction and Building Materials*, 2014a, 52, 314-323.

Sáez del Bosque, I. F., Martínez-Ramírez, S. and Blanco-Varela, M. T. Calorimetric study of the early stages of the nanosilica - tricalcium silicate hydration. Effect of temperature. *Materiales De Construccion*, 2015, 65(320).

Sáez del Bosque, I. F., Martínez-Ramírez, S., Martín-Pastor, M. and Blanco-Varela, M. T. Effect of temperature on C-S-H gel nanostructure in white cement. *Materials and Structures*, 2014b, 47(11), 1867-1878.

Safiuddin, M., Raman, S. N. and M. F. M. Zain Utilization of quarry waste fine aggregate in concrete mixtures. *Journal of Applied Sciences Research*, 2007, 3(3), 202-208.

-
- Saha, A. K. and Sarker, P. K. Expansion due to alkali-silica reaction of ferronickel slag fine aggregate in OPC and blended cement mortars. *Construction and Building Materials*, 2016, 123, 135-142.
- Sánchez de Rojas, M. I. and Frías, M. The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(2), 203-213.
- Sánchez de Rojas, M. I., Marin, F., Rivera, J. and Frias, M. Morphology and properties in blended cements with ceramic wastes as a pozzolanic material. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(12), 3701-3705.
- Sánchez de Rojas, M. I., Marin, F. P., Frias, M. and Rivera, J. Properties and performances of concrete tiles containing waste fired clay materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(11), 3559-3565.
- Sánchez de Rojas, M.I., Rivera, J., Frias, M. and Marin, F. Use of recycled copper slag for blended cements. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, 83(3), 209-217.
- Sánchez De Rojas, M. I., Frias, M., Rodriguez, O. and Rivera, J. Durability of Blended Cement Pastes Containing Ceramic Waste as a Pozzolanic Addition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(5), 1543-1551.
- Sánchez-Soto, P. J., Ruiz-Conde, A., Bono, R., Raigón, M. and Garzón, E. Thermal evolution of a slate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 90(1), 133-141.
- Sanjuán, M. A. Determinación de los componentes del cemento. *Cemento Hormigón*, 2010, 937, 1-34.
- Sanjuán, M. A. Cemento y hormigón en la economía circular. *Cemento Hormigón*. 2016, 96, 6-16.

- Sanjuán, M. A. and S. Chinchón *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland*. Edtion ed. Alicante (España): Universidad de Alicante, 2014. ISBN 978-84-9717-305-6.
- Sanz, J. and Serratos, J. M. Silicon-29 and aluminum-27 high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106(17), 4790-4793.
- Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M. and Bolio, H. Sustainable cement production-present and future. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(7), 642-650.
- Schuldyakov, K. V., Kramar, L. Y. and Trofimov, B. Y. The Properties of Slag Cement and Its Influence on the Structure of the Hardened Cement Paste. *2nd International Conference on Industrial Engineering (Icie-2016)*, 2016, 150, 1433-1439.
- Scrivener, K., Lothenbach, B., De Belie, N., Gruyaert, E., Skibsted, J., Snellings, R. and Vollpracht, A. TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs. *Materials and Structures*, 2015, 48(4), 835-862.
- Secretaria de Estado de Energía. Estadística minera de España 2013. In. <http://www.minetad.gob.es/energia/mineria/Estadistica/2013/anual%202013.pdf> [Access date: 2018-02-14]. Ministerio de Energía, Turismo y Agencia Digital, 2013.
- Secretaria Técnica General. Estadística minera anual 2015. In. <http://www.minetad.gob.es/energia/mineria/Estadistica/Paginas/Consulta.aspx> [Access date: 2017-12-12]: Ministerio de Energía, Turismo y Agencia Digital, 2015.
- Shapiro, S. S. and Wilk, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples)†. *Biometrika*, 1965, 52(3-4), 591-611.

-
- Sharma, N. K., Kumar, P., Kumar, S., Thomas, B. S. and Gupta, R.C. Properties of concrete containing polished granite waste as partial substitution of coarse aggregate. *Construction and Building Materials*, 2017, 151, 158-163.
- Shvarzman, A., Kovler, K., Grader, G.S. and Shter, G.E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(3), 405-416.
- Simakin, A. G., Salova, T. P., Romero, M. and Rincon, J. M. Structure of aluminosilicate melts produced from granite rocks for the manufacturing of petrological glass-ceramics construction materials. *Materiales De Construcción*, 2001, 51(263-64), 209-223.
- Singh, M., Srivastava, A. and Bhunia, D. An investigation on effect of partial replacement of cement by waste marble slurry. *Construction and Building Materials*, 2017a, 134, 471-488.
- Singh, S., Nagar, R. and Agrawal, V. Performance of granite cutting waste concrete under adverse exposure conditions. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 127, 172-182.
- Singh, S., Nande, N., Bansal, P. and Nagar, R. Experimental Investigation of Sustainable Concrete Made with Granite Industry By-Product. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017b, 29(6).
- Snelson, D. G., Wild, S. and O'farrell, M. Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(6), 832-840.
- Soria Santamaria, F. Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción. *Materiales de Construcción*, 1983, (190-191), 69-84.
- Soriano, L., Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M. V. and Tashima, M.M. High strength mortars using ordinary Portland cement-fly ash-fluid catalytic cracking

catalyst residue ternary system (OPC/FA/FCC). *Construction and Building Materials*, 2016, 106, 228-235.

Sorrentino, F. Lime saturation factor: new insight. *Cement Wapno Beton*, 2008, 13(2), 82-+.

Spellman. Granulated blast furnace slag as mineral admixture. *Concrete International*, 1982, 4(7), 66-71.

Supino, S., Malandrino, O., Testa, M. and Sica, D. Sustainability in the EU cement industry: the Italian and German experiences. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112, 430-442.

T

Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*. edited by A. PRESS. Edtion ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 0-7277-2592-0.

Taylor, H. F. W., Famy, C. and Scrivener, K. L. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(5), 683-693.

Taylor, R., Richardson, I. G. and Brydson, R. M. D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(7), 971-983.

Tejado, J. J. Análisis de la extracción y transformación de granitos como actividad Norm. Diseño de protocolo. Universidad de Extremadura, 2014.

The European Cement Association. *The role of cement in the 2050 low carbon economy*. Edtion ed. Brussels: CEMBUREAU, 2013.

Thomas, C., Setién, J., Polanco, J. A., Alaejos, P. and Sánchez de Juan, M. Durability of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 2013, 40, 1054-1065.

-
- Tironi, A., Trezza, M. A., Scian, A. N. and Irassar, E. F. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(2), 547-556.
- Tixier, R., Devaguptapu, R. and Mobasher, B. The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27(10), 1569-1580.
- Torres, P., Fernandes, H. R., Olhero, S. and Ferreira, J. M. F. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(1), 23-30.
- Trezza, M. A. and Lavat, A. E. Analysis of the system $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(6), 869-872.
- Tsakiridis, P. E., Papadimitriou, G. D., Tsvivilis, S. and Koroneos, C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2), 805-811.

V

- Vardhan, K., Goyal, S., Siddique, R. and Singh, M. Mechanical properties and microstructural analysis of cement mortar incorporating marble powder as partial replacement of cement. *Construction and Building Materials*, 2015, 96, 615-621.
- Vigil de la Villa, R., Fernández, R., Rodríguez, O., García, R., Villar-Cociña, E. and Frías, M. Evolution of the pozzolanic activity of a thermally treated zeolite. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(8), 3213-3224.
- Vigil de la Villa, R., Frías, M., García-Giménez, R., Martínez-Ramírez, S. and Fernández-Carrasco, L. Chemical and mineral transformations that occur in

- mine waste and washery rejects during pre-utilization calcination. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 132, 123-130.
- Vijayalakshmi, M., Sekar, A. S. S. and Ganesh Prabhu, G. Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste. *Construction and Building Materials*, 2013, 46, 1-7.
- Viruthagiri, G., Sathiya Priya, S., Shanmugam, N., Balaji, A., Balamurugan, K. and Gopinathan, E. Spectroscopic investigation on the production of clay bricks with SCBA waste. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149, 468-475.
- Vázquez, T., Triviño, F. and Ruiz de Gauna, A. Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo. Edtion ed. Madrid: *Monografía del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja CSIC*, 1976. ISBN 84-7292-253-7.
- W**
- Wang, H. Y., Wang, C. C., Chang, S. C. and Lin, J. C. A study of engineering and electricity properties of cement mortar added with recycled materials and piezoelectric powders. *Construction and Building Materials*, 2016, 113, 297-305.
- Whiting, D. A. and Nagi, M. A. Electrical Resistivity of Concrete - A Literature Review. Edtion ed. Skokie, Illinois, USA: Portland Cement Association, 2003. p. 57
- World Natural Stone Association. World granite production. 2014.
- World Natural Stone Association. World granite production, 2014. In., <http://www.wonasa.com/pages/report.html>, [Access date: 2016/09/27]. 2014.

Wyszecki, G. and Stiles, W. S. Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae. Second Edition. Edition ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 1982. p. 950

Y

Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., Mcmillan, P.F. and Cong, X. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82, 742-748.

Yu, Z., Ma, J., Ye, G., Van Breugel, K. and Shen, X. Effect of fly ash on the pore structure of cement paste under a curing period of 3 years. *Construction and Building Materials*, 2017, 144, 493-501.

Yu, Z. Q. and Ye, G. The pore structure of cement paste blended with fly ash. *Construction and Building Materials*, 2013, 45, 30-35.

Z

Zajac, M., Bremseth, S. K., Whitehead M. and Ben Haha, M. Effect of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ on hydrate assemblages and mechanical properties of hydrated cement pastes at 40 degrees C and 60 degrees C. *Cement and Concrete Research*, 2014, 65, 21-29.

Zhang, W., Hama, Y. and Na, S. H. Drying shrinkage and microstructure characteristics of mortar incorporating ground granulated blast furnace slag and shrinkage reducing admixture. *Construction and Building Materials*, 2015, 93, 267-277.

Zhou, Q. and Glasser, F. P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120 degrees C. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(9), 1333-1339.

Zhu, J., Cao, Y.-H. and Chen, J.-Y. Study on the evolution of dynamic mechanics properties of cement mortar under sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 2013, 43, 286-292.

Anexo I



Lista de publicaciones

ANEXO I. Lista de publicaciones

Publicaciones

- G. Medina, I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. “Mineralogical study of granite waste in a pozzolan/Ca(OH)₂ system: Influence of the activation process”, *Applied Clay Science* (2017), 135, 362-371. [Impact factor: 3.101, Category: Mineralogy, Q1 (5/29), según JCR]
- G. Medina, I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. “Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious materials (SCM): Scientific and technical considerations”, *Journal of Cleaner Production* (2017), 148, 467-476. [Impact factor: 3.169, Category: Engineering Civil, Q1 (11/125), según JCR]
- G. Medina, I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. “Durability of new recycled granite quarry dust-bearing cements”, *Cement and Concrete Composites* [Impact factor: 4,265, Category: Construction & Building Technology, Q1 (4/61), según JCR]. En fase de revisión
- G. Medina, I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. “Effect of granite waste on binary cement hydration and paste performance: statistical analysis”, *ACI Materials Journal* [Impact factor: 1,183, Category: Construction & Building Technology, Q3 (31/61), según JCR]. En fase de revisión

Congresos internacionales

- G. Medina, I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, and C. Medina. “Design of new cementitious matrices with granite industry waste”, *Construction pathology, rehabilitation technology and heritage management (REHABEND 2016)*. Edited by Luis Villegas y col. p. 1504 – 1511 (2016), Burgos (España). ISBN: 978-84-607-7941-1 (Digital Book of Articles)
- G. Medina, I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, and C. Medina, “Valorization of granite chippings in the design of new cement matrices”, *II*

- International Conference on Concrete Sustainability (ICCS16)*. Edited by. J. Gálvez y col. p. 211 – 211, (2016), Madrid (España). ISBN: 978-84-945077-8-6
- C. Medina, E. Asensio, G. Medina, J.M. Medina, J. Rivera, M. Frías and M.I. Sánchez de Rojas, “Effect of additions on binder durability”, *Proceeding PRO 107 XIV DBMC - 14th International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Edited by Geert De Schutter and et al., Ghent, Belgium, 29-31 May 2017, p. 169-170. ISBN: 978-2-35158-159-9.
 - G. Medina, J.M. Medina, I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, C. Medina. “SP-320-9. New addition for the design of eco-efficient cements. Analysis of pozzolanic reaction kinetics”, *SP-320: 10th ACI/ RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete*, Edited by Arezki Tagnit – Hamou, American Concrete Institute (ACI), 2017, p. 9.1 – 9.9. ISBN: 978-1-945487-77-4
 - I. F. Sáez del Bosque, G. Medina, J.M. Medina, E. Asensio, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, and C. Medina. “Comportamiento durable de nuevos cementos binarios”, *Construction pathology, rehabilitation technology and heritage management (REHABEND 2018)*, Cáceres (España). [Trabajo aceptado].