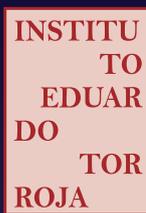


# SOSTENIBILIDAD EN CONSTRUCCIÓN A TRAVÉS DE LOS MATERIALES



Madrid, 9-12 de diciembre 2014  
Editores: Moisés Frías y M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas

XVIII EDICIÓN

Curso de Estudios Mayores de la Construcción



**XVIII** Curso de Estudios Mayores de la **CO**nstrucción  
Máster en Gestión y Tratamiento de Residuos

**SOSTENIBILIDAD EN CONSTRUCCIÓN  
A TRAVÉS DE LOS MATERIALES**

© Copyright de los textos  
Grupo de Reciclado de Materiales  
(IETCC) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja – CSIC

Editores: Moisés Frías y M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas  
© Copyright de esta edición  
IETCC – CSIC, C/ Serrano Galvache, 4. 28033 Madrid.  
Tlf: 91 302 04 40 – Fax: 91 302 070 00  
e-mail: mfrias@ietcc.csic.es

Diseño y composición: Antonio Sabador Azorín  
Impresión: Gráficas Loureiro, S. L.

Depósito Legal: M-31241-2014  
ISBN: 978-84-7292-380-5

Reservados todos los derechos. Prohibida la reproducción parcial o total por ningún medio mecánico o electrónico, así como cualquier clase de copia, reproducción registro o transmisión para uso público o privado sin permiso del autor.

## Presentación de los Editores

El aumento progresivo en la generación de residuos ha hecho que, tanto los países industrializados como los países en vía de desarrollo, se planteen políticas medioambientales para establecer las pautas a seguir para optimizar la gestión de los mismos, buscando alternativas a su vertido en escombreras y que por sus características puedan ser reutilizados como materias primas en los diferentes procesos industriales. Este hecho tiene un efecto muy beneficioso en la reducción de la contaminación medioambiental, así como en el cambio climático.

La utilización de residuos en el Sector de la Construcción representa una vía importante de valorización, dado que este sector presenta la ventaja de poder asumir ingentes cantidades de residuos en las diferentes etapas de su producción. Sin embargo, es primordial investigar las propiedades de los residuos con el fin de buscar aplicaciones concretas de uso.

**El Grupo de Investigación de “Reciclado de Materiales”**, desde hace más de 25 años, lleva a cabo una intensa labor de investigación y formación, participando en los Cursos CEMCO (Curso de Estudios Mayores de la Construcción) en esta línea de investigación. Estos cursos son considerados los más emblemáticos y conocidos de los realizados en el Instituto Eduardo Torroja, y están permitiendo la formación de nuevas generaciones de profesionales.

También, la labor docente que realiza este Grupo de Investigación se desarrolla, desde el 2006, en colaboración con la Universidad Autónoma de Madrid a través del Máster de “Gestión y Tratamiento de Residuos” como una de las vías prioritarias para la divulgación de los logros conseguidos.

En este año 2014 se han aunado las dos vertientes docentes con la organización de un seminario conjunto CEMCO (CSIC) - Máster de Residuos (UAM), con el fin de exponer las últimas iniciativas sobre la *Sostenibilidad en la Construcción a través de los Materiales*, que ha dado lugar a la edición del presente libro.

Los editores agradecen a todas las personas que han contribuido al desarrollo del seminario y a la edición del presente libro, en especial a las instituciones IETcc-CSIC y UAM, a los diferentes patrocinadores y, finalmente, a todos los autores y ponentes que sin su apoyo y dedicación no hubiese sido posible realizarlo.



Moisés Frías Rojas y M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas Gómez  
Investigadores Científicos IETcc-CSIC



## ÍNDICE

### SOSTENIBILIDAD EN CONSTRUCCIÓN A TRAVÉS DE LOS MATERIALES

Presentación de los editores.	3
Reciclado y valorización de materiales: un cambio de dirección en la gestión de residuos. Jaime Cuevas Rodríguez, Nely Carreras Arroyo, Estíbaliz López Samaniego, Francisco Javier Miranda Aparicio e Isabel Herráez Sánchez de las Matas	7
El cambio de paradigma, del arco al nodo. La sostenibilidad de la construcción singular. Aniceto Zaragoza	13
La vitrificación de residuos industriales como solución para su inertización y fuente de materias primas secundarias. Jesús Rincón	19
El proceso de vitrificación como método de valoración de residuos industriales. Maximina Romero	25
Uso sostenible de los recursos en el sector cementero español. Dimas Vallina	31
Valorización de residuos en cementera. Miguel Ruiz	37
Evolución de la normativa en la utilización de subproductos industriales como adición al cemento. Miguel Ángel Sanjuán	43
Uso integral de residuos en la fabricación de nuevos cementos. Parte 1. M <sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas y Moisés Frías	49
Uso integral de residuos en la fabricación de nuevos cementos. Parte 2. Moisés Frías y M <sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas	55
Nuevas aplicaciones de RCDs en la fabricación de cementos. Eloy Asensio	61
Residuos de la industria papelera en la fabricación de cementos. Olga Rodríguez	67
Valorización de catalizadores gastados (FCC) en la industria del cemento. Victoria Borrachero	73
Activación de residuos por vía hidrotermal. Parte 1. Materiales y procesos. Ana Guerrero y Gloria Pérez	79
Activación de residuos por vía hidrotermal. Parte 2. Aplicación en materiales de construcción. Ana Guerrero y Gloria Pérez	85
Áridos reciclados y la gestión de RCD (Residuos de construcción y demolición). Ignacio Tertre	91

## ÍNDICE

### SOSTENIBILIDAD EN CONSTRUCCIÓN A TRAVÉS DE LOS MATERIALES

Residuos de saneamientos como material de construcción. César Medina	97
Fibrocementos ecoeficientes para la construcción más sostenible. Holmer Savastano Jr.; Gonzalo Mármol; Michelle S. Rodríguez; Sérgio F. Dos Santos	103
Avances recientes en el uso de árido siderúrgico procedente de la valorización de escoria negra en hormigón estructural. Idoia Arribas, Íñigo Vegas y Moisés Frías	109

## RECICLADO Y VALORIZACIÓN DE MATERIALES: UN CAMBIO DE DIRECCIÓN EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS

Jaime Cuevas Rodríguez\*, Nely Carreras Arroyo\*\*, Estíbaliz López Samaniego\*\*\*, Francisco Javier Miranda Aparicio\*\*\* e Isabel Herráez Sánchez de las Matas\*\*\*

\* Universidad Autónoma de Madrid; \*\* Centro de Investigaciones Medioambientales y Tecnológicas; \*\*\* Asociación Vertidos Cero

### EL SIGLO XXI Y LA GESTIÓN DE LOS RESIDUOS

Nuestra sociedad se enfrenta al reto de conseguir una mayor eficiencia en la explotación y uso de todos sus recursos. En las últimas décadas del siglo pasado la prevención de la contaminación y en lo posible la conservación de los recursos naturales, han marcado el desarrollo de la normativa internacional aplicada a la gestión de residuos. Tomando como ejemplo la RCRA en Estados Unidos (Resource Conservation and Recovery Act, 1976), destacan los siguientes principios como objetivos prioritarios: (1) La Protección de la salud humana y el medioambiente frente los peligros potenciales del vertido de residuos; (2) Conservar la energía y los recursos naturales; (3) Reducir la cantidad de residuos producidos; y (4) Asegurar que los residuos se gestionan con fundamento desde el punto de vista medioambiental. De estos principios se desprende que la preocupación prioritaria de la gestión de los residuos era, y es en cierto modo, controlar la presión medioambiental y los problemas de contaminación.

Los depósitos de residuos industriales y extractivos, muchas veces no controlados adecuadamente, han sido auténticas bombas de relojería que nos han legado un número importante de lugares contaminados que aún hoy en día debemos confinar y rehabilitar. Aun siendo este aspecto de una importancia capital, en el comienzo del siglo XXI, asistimos al continuo aumento de la producción y en paralelo a un incremento espectacular de la actividad económica vinculada a los residuos, una actividad con repercusiones evidentes en el modelo de sostenibilidad del planeta. La ley española de residuos 22/2011 [1], que traspone al ordenamiento jurídico español la directiva europea 2008/98/CE, bebe directamente de la reflexión que propone en 2003 el documento “Hacia una estrategia temática para la prevención y el reciclado de los residuos” (Comunicación de la Comisión de 27 de mayo de 2003). Por ello, su objeto es **“regular la gestión de los residuos impulsando medidas que prevengan su generación y mitiguen los impactos adversos sobre la salud humana y el medioambiente asociados a su generación y gestión, mejorando la eficiencia en el uso de los recursos”**. Por otra parte, dado el valor económico de algunos productos residuales, se establecen bases objetivas para la clasificación de los mismos como subproductos y establecer el fin de la condición de residuos. Prevención, preparación para la reutilización, reciclado y otros tipos de valorización, por este orden, constituyen el principio de jerarquía en la gestión de los residuos. La concepción de medidas de prevención incluye la reutilización y alargamiento de la vida útil de los productos y el ahorro en el uso de materiales y energía. La transcripción de la actividad que se define como preparación para la reutilización contempla la comprobación, limpieza y reparación de componentes que puedan ser reutilizados si transformaciones previas; y finalmente, el reciclado supone valorizar materiales que pueden ser transformados en productos, materiales o sustancias concebidos o no para la misma finalidad que tuvieron en origen.

Se hace cada vez más evidente que nuestra sociedad debe ser una “sociedad para el reciclado”. Este término se emplea aludiendo a la revisión reciente de “La Estrategia temática para la prevención y el

reciclado de residuos” (Comunicaciones COM (2005) 666 final y COM (2011) 13 final; <http://ec.europa.eu/environment/waste/strategy.htm>). Según estos documentos, una **sociedad del reciclado** es aquella que previene la generación de residuos y los aprovecha como nuevos recursos. Las nuevas directivas y desarrollos normativos sobre residuos hacen un esfuerzo por incorporar el análisis del ciclo de vida (ACV, LCA; [2], [3] y [4]) a la gestión de los residuos, a la vez que, en los conceptos de esta gestión y en el tejido empresarial e industrial agrupado alrededor, se manejan términos como “Industrial Ecology” [5], “Urban mining” [6] o “Circular Economy”. Este último concepto atañe globalmente a la gestión de los residuos y parece que en el siglo XXI va a marcar la evolución de las estrategias de reciclaje [Comunicación de la comisión europea COM (2014) 398 final]. La economía circular se define como un modelo económico que virtualmente no produce residuos, en el que las materias primas son reutilizadas y recicladas continuamente dentro de ciclo cerrado (Figura 1).

**El Master de Gestión y tratamiento de residuos, título propio de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM)**, trata de incorporar estos nuevos conceptos de la gestión de residuos a lo largo de más de una década que lleva impartándose. En su decimotercera edición (2014-15), el Máster colabora compartiendo algunos profesores y contenidos en el Curso de Estudios Mayores (máster) de la Construcción (CEMCO), dentro del seminario “Sostenibilidad en Construcción a través de los materiales (Máster en Gestión y Residuos)” del módulo TECNOLOGÍA DE MATERIALES. El objeto de este artículo escrito es hacer una breve revisión de la importancia de la valorización y el reciclaje en la concepción actual de la gestión de residuos, y con ello, trasladarlo al mundo de los materiales de construcción. No obstante, serán los diversos ponentes del seminario los que desarrollen de forma completa los conceptos relevantes de la sostenibilidad en la construcción y la valorización de residuos aplicada en este sector.

Es justo mencionar que el título de este ensayo, se ha basado en la reseña escrita por Ben Messenger [7] con relación a la creación de “Materials Innovation and Recycling Authority” (MIRA) en el estado de Connecticut (USA), soportando el concepto de incrementar la valorización de residuos, creando nuevos materiales para alcanzar el reciclado del 60% del total de residuos sólidos y disminuyendo el ritmo de conversión de residuos a energía (Waste to energy, WtE). Ambas formas de valorización son relevantes para el mundo de la construcción y para su contribución potencial de alcanzar una sociedad más eficiente en el uso de los recursos.

## EL CICLO DE LOS MATERIALES: PRODUCCIÓN, VALORIZACIÓN Y REICLADO DE RESIDUOS

La generación de residuos está ligada con las actividades económicas y con el flujo de materiales en la sociedad. No cabe duda que el consumo de los recursos y la producción y uso de los materiales se puede ver desde hace tiempo como el origen de la producción de todo tipo de residuos [8]. En este sentido uno de los pilares de la sostenibilidad de nuestra sociedad debe ser el uso eficiente de los recursos, el incremento del reciclado y la reutilización de los residuos, minimizando las emisiones. En la Figura 2 se muestra un esquema de cómo podemos describir el ciclo de la producción y uso de los materiales. La energía se produce en el corazón que bombea el ciclo teniendo en cuenta que la producción de energía también genera residuos. Las materias primas se extraen, se elaboran y se usan para producir materiales básicos. Éstos sirven para fabricar los productos que serán modificados (mecanización; ensamblado; “cocinado”) para construir los bienes diseñados para el consumo. Estas manufacturas serán usadas y finalmente rechazadas cuando no cumplan su función. En la sociedad de la tecnología y de la información, cualquier bien de consumo es fruto de un proceso productivo a escala industrial. Los alimentos que consumimos,

por ejemplo, en función de sus requisitos de calidad, deben ser elaborados, originándose rechazos de aquellos productos que no cumplen criterios de calidad (higiene, pureza, tamaño, presencia...). Según algunos informes, la mitad de los alimentos producidos no se consumen y son desechados [9], hecho que si se proyecta hacia el futuro (en 2050 seremos 9.000 millones de personas) compromete el desarrollo de nuestra especie en el planeta si no se consigue una mayor eficiencia y un menor grado de despilfarro. Aunque este aspecto sea especialmente crítico, es extrapolable a la generalidad de los materiales y, en el caso de las grandes ciudades, supone dejar un lastre de materiales progresivamente acumulados [10] (vertederos, suelo construido, espacios contaminados) sobretodo ligado al crecimiento de tales ciudades, de las vías de comunicación y de las industrias: Esto supone en definitiva una menor disposición del suelo y del uso ecoeficiente del planeta.

En la actualidad muchos productos de uso cotidiano ya se fabrican a partir de materiales reciclados: más del 50% de todo el papel consumido, una cada vez mayor cantidad de fibras textiles sintéticas (poliéster a partir de PET) y la mayor parte del vidrio destinado a envases. El campo abierto para el reciclaje de los metales es muy importante para el hierro, el aluminio y otros metales básicos, si bien es difícil establecer la tasa de reciclaje para los metales en el mercado, que se estima en más de un 50% sólo para 18 de los metales más comunes y muy bajos valores para la mayoría [11].

Los residuos derivados de la construcción constituyen aproximadamente el 25% de las 5 t/habitante y año que constituyen todos los residuos producidos en la Unión Europea [12], unos 850 MMt. Los objetivos de reciclaje para los residuos domésticos y comerciales, alrededor de un 10 % de los producidos en la UE, son del 50% para el año 2020, mientras que el objetivo de valorización para los residuos de construcción y demolición (RCDs) es del 70% [13]. Esta cifra es un reto para España, ya que en 2005 se estimaba en un escaso 1% los residuos de este tipo destinados a valorización y reciclaje, frente a valores muy superiores de Alemania, Holanda o Bélgica que oscilan entre el 20 y el 90% [14]. En España, según datos de Instituto nacional de Estadística publicados en 2013 y referidos a 2011, sólo se recuperan en torno al 30% de los RCDs, sin que se den datos concretos sobre su valorización. Hay mucho camino por recorrer en la economía circular alrededor de la actividad de la construcción. A cambio, existen un número importante de residuos y materiales reciclados con oportunidades de uso. Escorias de fundición, cenizas volantes, humo de sílice, áridos recuperados de RCDs, hormigones recuperados en la fabricación, pavimentos recuperados, lodos de depuradoras urbanas e industriales, estériles de minería, son ejemplos del catálogo de residuos elaborado por el centro de estudios y experimentación de obras públicas (CEDEX) a partir de 2001 y que sigue actualizándose [15].

La elaboración de materiales de construcción absorbe potencialmente residuos susceptibles de ser valorizados energéticamente como combustibles alternativos a emplear en hornos de cemento y productos cerámicos. Esto hará que uno de los procesos que conlleva una mayor carga energética entre los materiales de construcción, el hormigón, pueda fabricarse de modo sostenible [3]. Igualmente importante es la valorización de materiales incorporados por ejemplo como áridos convencionales o ligeros [16], agregados o adiciones minerales o residuos con actividad puzolánica [17]. Cuanto mayor sea nuestra capacidad de innovación para producir materiales ventajosos desde el punto de vista técnico y ambiental tanto más viable será la mejora de las tasas de valorización material en este campo. Es importante hacer un análisis integrado de problemas relacionados con la composición de los residuos y las estrategias de valorización, incluida la modificación de las formas de separación y recuperación o la necesidad de algunas modificaciones en procesos productivos para adecuarse al aprovechamiento de los residuos [19].

Queremos destacar como conclusión que conseguir llegar a ser una sociedad más eficiente en el uso de sus recursos no es una opción, es una necesidad [20]. El número de conflictos ligados al uso de materiales vírgenes crece y crecerá en el futuro y por tanto la sostenibilidad de nuestro modelo de sociedad dependerá de reducir el consumo de materias primas vírgenes y no renovables y de la optimización de su extracción y uso basada en los conceptos de minería urbana y economía circular.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] CARRERAS ARROYO, N., PEÑA CASTELLOT, J. M. Y RAMOS SUÁREZ, J. L. *Efectos de la nueva ley de residuos, la nueva ley de residuos y suelos contaminados*. En: Eva Blasco Hedo (Coordinadora) Y Blanca Muyo Redondo (Editora): La Gestión De Los Residuos Domiciliarios En España. Editorial Ciemat, Madrid, 2013.

[2] LAURENT, A., BAKAS, I., CLAVREUL, J., BERNSTAD, A., NIERO, M., GENTILE, E., HAUSCHILD, M. Z., CHRISTENSEN, T. *Review of LCA studies of solid waste management systems – Part I: Lessons learned and perspectives*. Waste Management, 34 (2014) 573–588.

[3] ZABALZA BRIBIÁN, I., VALERO CAPILLA, A., ARANDA USÓN, A. *Life cycle assessment of building materials: Comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential*. Building and Environment. 46 (2011) 1133-1140.

[4] CHERUBINI, F., BARGIGLI, S., ULGIATI, S. *Life cycle assessment (LCA) of waste management strategies: Landfilling, sorting plant and incineration*, Energy, 34 (2014) 2116–2123.

[5] AYRES, R. U., AYRES, L. W. (Ed.) *A Handbook of Industrial Ecology*. Edward Elgar, Northampton, 2001.

[6] BRUNNER, P. H. *Urban Mining: A Contribution to Reindustrializing the City*. Journal of Industrial Ecology, 15 (2011) 339-341.

[7] MESSENGER, B. *Solid Waste Change Of Direction: Connecticut ‘Materials Innovation And Recycling Authority’*. Waste Management World. July-August 2014.

[8] COHEN, M. *Societal issues in Materials Science and Technology*. MRS bulletin, XIX, 9 (1994) 3-8.

[9] FOX, T. *Global Food. Waste not. Want not*. IMECHE, London, 2012.

[10] CHRISTENSEN, T. *Solid Waste Technology & Management*. Willey-VCH, Chichester, 2011.

[11] GRAEDEL, T. E., ALLWOOD, J., BIRAT, J. P., BUCHERT, M., HAGELÜKEN, C., RECK, B. K., SIBLEY, S. F. AND SONNEMANN, G. *What Do We Know About Metal Recycling Rates?* Journal of Industrial Ecology, 15 (2011) 355-366.

[12] EUROSTAT. Environmental Data Centre on Waste. <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>, 2014.

[13] MAGRAMA. *Perfil Ambiental de España 2012*. Informe basado en indicadores (NIPO: 280-13-050-3). 2014.

[14] MARTÍNEZ, C. *Gestión de residuos de construcción y demolición (RCDS): importancia de la recogida para optimizar su posterior valorización*. 9º Congreso nacional de medioambiente. 9 Conama. Comunicaciones técnicas, 2008.

[15] Centro de estudios y experimentación de obras públicas (CEDEX). Catálogo de residuos utilizables en construcción. <http://www.cedexmateriales.vsf.es/>, 2014.

[16] GONZÁLEZ-CORROCHANO, B., ALONSO-AZCÁRATE, J., RODAS, M. *Characterization of lightweight aggregates manufactured from washing aggregate sludge and fly ash*. Resources, Conservation and Recycling, 53 (2009) 571-581.

[17] G. J. SENDEN, H. A. VAN DER SLOOT, J. J. M. GOUMANS. *Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice*. Elsevier. 1997.

[18] VILLAR-COCIÑA, E., MORALES, E. V., SANTOS, S. F., SAVASTANO JR, H. & FRÍAS, M. *Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters*. *Cement and Concrete Composites*, 33(1) (2011) 68-73.

[19] ARENA, U., DI GREGORIO, F. *A waste management planning based on substance flow analysis*. *Resources, Conservation and Recycling*, 85 (2014) 54–66.

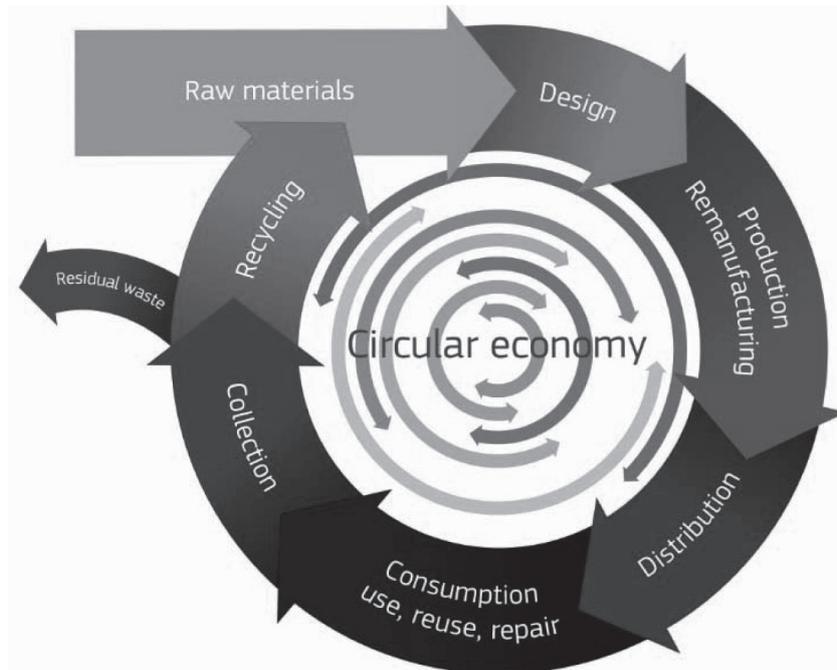


Figura 1: Diagrama conceptual que ilustra de una manera simplificada las fases principales de un modelo de economía circular. [Incluido en Comunicación de la comisión europea COM (2014) 398 final].

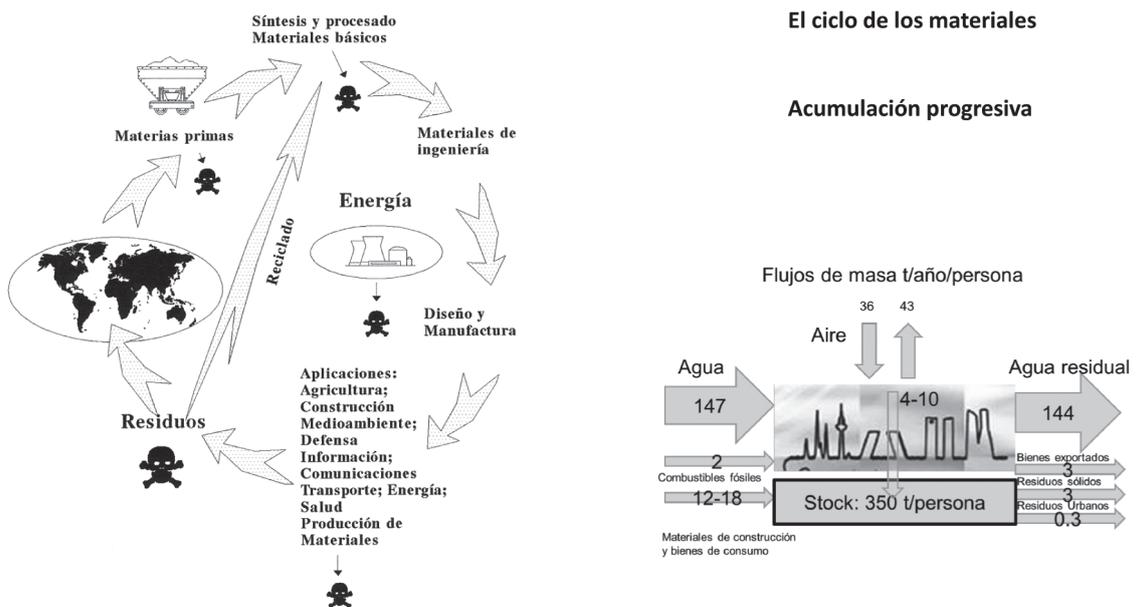


Figura 2: Esquema sobre el ciclo de materiales y residuos. Stock de materiales acumulados y balance de masa de energía y materiales consumidos basados en [10] sobre la Ciudad de Viena (2MMhab.).



## EL CAMBIO DE PARADIGMA, DEL ARCO AL NODO. LA SOSTENIBILIDAD DE LA CONSTRUCCIÓN SINGULAR.

D. Aniceto Zaragoza Ramírez  
Director General de OFICEMEN

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo económico de cualquier estado está íntimamente ligado al desarrollo de las infraestructuras del transporte, que permitan una mayor y mejor movilidad de personas y mercancías, ayudando así a aumentar la competitividad no sólo de los sectores manufactureros, sino también del sector terciario. Por este motivo, la mayor parte de los países occidentales han invertido a lo largo de su historia cantidades importantes en la ampliación de la red de carreteras y ferrocarriles, principalmente, pero también de puertos y aeropuertos, de manera que la mayor parte de su territorio quedara conectado mediante vías de alta capacidad que permitieran el comercio y los intercambios.

Sin embargo, además de los límites naturales para esta expansión lineal, se ha demostrado que el crecimiento ilimitado de las infraestructuras, lejos de solucionar los problemas de la red, suponen una inversión poco o nada productiva que conlleva un mayor endeudamiento de los estados y genera problemas financieros.

Carece pues de sentido mantener el modelo histórico de crecimiento y se antoja imprescindible evolucionar hacia un nuevo modelo de expansión basado en la funcionalidad de la red donde las construcciones singulares de gran envergadura sean capaces de mejorar los nodos de conexión y eliminar los problemas puntuales que en ellos se generan.



Figura 1: Problemas puntuales de la red. Concentración de IMDs en determinados nodos (Fuente: Ministerio de Fomento).

### 2. EXPANSIÓN TRADICIONAL DE LAS INFRAESTRUCTURAS

Ya sea por la convicción firme de que las infraestructuras del transporte que mejoran el acceso a áreas específicas incentivan el desarrollo económico de las mismas, ya sea por políticas de re-equilibrio regional, lo cierto es que la mayor parte de los países han desarrollado una red de transporte lineal con el objetivo de cubrir la totalidad de su geografía.

Ahora bien, a pesar de que las dotaciones iniciales sean relativamente homogéneas, es inevitable que en el modelo de desarrollo actual se produzcan concentraciones económicas. Cualquier perturbación

exógena origina la formación de procesos acumulativos de determinadas regiones; de tal forma que la actividad tenderá a concentrarse en aquellos lugares donde, junto a potenciales endógenos, la accesibilidad a la demanda sea mayor y los costes del transporte, que no dependen únicamente de la infraestructura, sean menores. Este proceso acumulativo tiene a su vez un efecto positivo sobre el crecimiento económico. Pero asociado a esta concentración de la actividad productiva se genera un incremento de los tráficos, lo que a su vez conlleva una mayor expansión local de las infraestructuras para mantener la eficiencia del transporte. La imposibilidad de un crecimiento infinito degenera en un aumento de la congestión y la formación de diseconomías de escala que repercute negativamente en los resultados de las empresas.

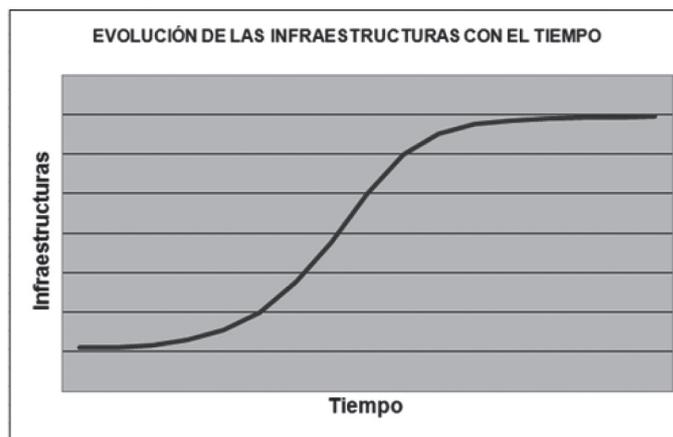


Figura 2: Expansión asintótica de las infraestructuras.

Desde un punto de vista de la infraestructura, la concentración de la actividad productiva conlleva la congestión de una parte mínima de la red lineal y la infrautilización de la parte mayoritaria. Además, la congestión genera externalidades sociales y medioambientales en forma de ruido, de emisiones, de retrasos en el transporte público, etc., que no son admisibles en una sociedad desarrollada y que es necesario eliminar.

Por lo tanto, el modelo tradicional de expansión lineal de las infraestructuras no responde a las necesidades modernas del transporte, cuya problemática no es capaz de resolver.

### 3. AUMENTO DE LA INFRAUTILIZACIÓN/CONGESTIÓN

Como se ha indicado en el punto anterior, durante el proceso de expansión lineal de las infraestructuras, éstas crecen más rápidamente que el tráfico, lo que implica un menor índice de ocupación y, por lo tanto, una menor rentabilidad. Además, el proceso de concentración/congestión previamente mencionado, implica la aparición de problemas puntuales irresolubles con la aplicación de un crecimiento lineal.

Tal y como se muestra en la figura 2, para conectar los puntos A y B se acomete la construcción de una infraestructura lineal. El efecto de concentración económica descrito en el punto anterior provoca que la capacidad de la vía sea suficiente en prácticamente toda su longitud, si bien se genera una infradotación puntual que es necesario resolver (sobredemanda, SD1). El modelo tradicional de expansión lineal ha acometido esta problemática mediante el aumento de la capacidad de la vía (aumento de  $t_0$  a  $t_1$ ). Ahora bien, la demanda inducida y el efecto concentración provocan que, lejos de solucionar el problema, éste se acentúe, es decir, tanto la infrautilización general de la vía (la sobre oferta crece de S01 a S02) como la sobredemanda puntual crecen (de SD1 a SD2).

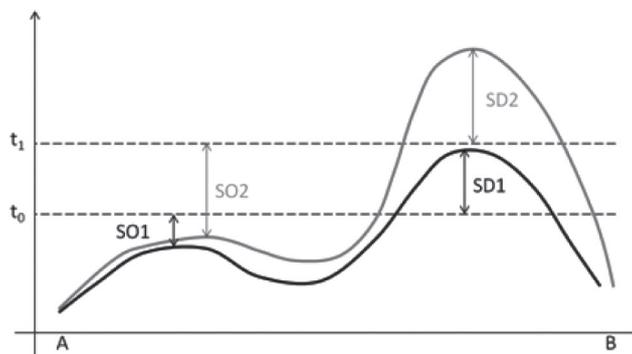


Figura 3: Consecuencias del incremento de la capacidad ofertada.

Pero la infrautilización y los problemas de congestión no son las únicas consecuencias negativas de un crecimiento lineal de la infraestructura. Un crecimiento sostenido supone:

- Una mayor ocupación del suelo, que fragmenta el territorio y tiene graves consecuencias sociales y medioambientales.
- Un incremento de la inversión, tanto durante la fase de construcción, como especialmente en la fase de explotación, lo que conlleva problemas financieros y una degradación permanente de la infraestructura existente por falta de fondos.

La solución a esta encrucijada gira en torno a modificar el modelo de crecimiento y sustituir el modelo tradicional lineal por un modelo alternativo basado en la superposición de redes independientes conectadas entre sí por puntos nodales que potencien la intermodalidad del transporte o la conectividad de las redes (la antigua M-30 madrileña, colapsada en sus conexiones y a nueva Calle 30 es un magnífico ejemplo de la mejora nodal, aunque en este caso se trata de una mejora unimodal). Los nodos se convierten así en los puntos clave de la red de transporte y, en consecuencia, las obras que es necesario acometer evolucionan de un modelo lineal a un modelo singular.

#### 4. NUEVO MODELO DE EXPANSIÓN

El modelo de expansión lineal fue útil en el pasado porque dio respuesta a los problemas que en aquel momento se planteaban y porque se adaptó a una sociedad que demandaba más y mejores infraestructuras de transporte que solucionaran sus problemas de movilidad. Actualmente la sociedad es distinta y cualquier nuevo modelo de expansión que se proponga debe, por un lado, solucionar los problemas de movilidad actuales (infrautilización/congestión) y, por otro, adaptarse a la realidad a las características de una sociedad moderna con nuevas inquietudes y exigencias. Así pues, los planificadores deben ser capaces de dar respuesta a:

- Una sociedad con un poder adquisitivo mucho mayor a la existente en la segunda mitad del siglo XX, no tan centrada en el crecimiento económico y sí en el aumento de la calidad de vida.
- Una sociedad NIMBY que se opone a cualquier tipo de actuación que modifique su entorno y que equivale a un nacionalismo a pequeña escala.
- Un cambio tecnológico vertiginoso basado en la tecnología de la información.
- Una preocupación medioambiental creciente que en ocasiones se antepone a otros valores como el desarrollo económico o el empleo.

Un modelo de crecimiento de las infraestructuras que solucione los problemas de movilidad y satisfaga las exigencias de la sociedad moderna debe basarse necesariamente en la interconexión de redes superpuestas mediante nodos intermodales con un mayor índice de singularidad. Estos nodos se localizarán en la mayor parte de los casos en áreas urbanas y metropolitanas, donde la ocupación del suelo es un factor diferencial por su escasez. Será, pues, necesario acometer importantes obras subterráneas e interconexiones aéreas (viaductos) cuya magnitud las convertirá en unidades en sí mismas. Estas actuaciones singulares deben ser capaces de construir una ciudad que gire en torno al ciudadano donde la sostenibilidad tenga prioridad sobre el crecimiento masivo y donde la calidad del aire sea una variable determinante en la calidad de vida.



Figura 4: Nuevo modelo de expansión. Intercambiador de Moncloa (Madrid).

## 5. LA SOSTENIBILIDAD DE LAS OBRAS SINGULARES

Un punto clave en cualquier modelo de expansión de las infraestructuras es valorar su sostenibilidad tanto ambiental, económica como social. Las grandes obras singulares tradicionalmente se han catalogado como obras faraónicas donde la relación coste-beneficio quedaba en entredicho. Es cierto que se han producido excesos en los cuales se ha minusvalorado o incluso ignorado el impacto ambiental y en los que las desviaciones económicas durante la construcción han generado controversia. Pero los fallos en la planificación de estas obras singulares no implica que en sí mismas no sean sostenibles, sino al contrario.

Los problemas de congestión en determinadas áreas son extremos. Por ejemplo, los atascos de entrada y salida de las grandes ciudades en hora punta es un desafío que no se ha superado. El aumento de capacidad de las vías o incluso la creación de vías de gran capacidad alternativas a las existentes se ha demostrado ineficaz a la hora de resolver un problema con elevados costes sociales (ruido y molestias), medioambientales (emisiones) y económicos (horas/hombre perdidas). Además, el crecimiento de las infraestructuras del transporte supone un gasto desmesurado en conservación y mantenimiento que en ocasiones pone en riesgo la sostenibilidad económica del propio estado.

En contraposición a este crecimiento lineal de las infraestructuras del transporte, se propone un crecimiento neuronal donde los puntos nodales se convierten en el elemento clave de la red sobre los que es necesario actuar. Estas actuaciones consistirán necesariamente en obras singulares de gran envergadura que sean capaces de solucionar o mitigar en gran medida los problemas de congestión y que permitan recuperar espacio urbano para el ciudadano. Estas obras deben ser cuidadosamente planificadas para evitar extra costes durante la construcción, más allá de los imprevistos inevitables en una obra de semejantes características. Además, este tipo de actuaciones deben tener un carácter duradero, por un lado, porque su envergadura las hace irreversibles y, por otro, porque una durabilidad elevada permite amortizar los impactos iniciales en un periodo de tiempo superior. Con estas premisas, la sostenibilidad de las obras singulares es incuestionable y deben presidir cualquier modelo de expansión futuro.

En conclusión, la sostenibilidad de cualquier actuación debe evaluarse en términos holísticos, valorando los tres aspectos de la sostenibilidad y considerando en ciclo de vida completo de la infraestructura. Con este enfoque, las actuaciones singulares son definitivamente más sostenibles que una expansión lineal de las infraestructuras, que es incapaz de solucionar el problema real de la congestión y sólo lo consigue parcialmente en base a una infrautilización general de la infraestructura construida, con la consiguiente penalización económica, social y medioambiental.

## 6. NUEVOS RETOS PARA EL HORMIGÓN

Esta nueva situación, basada en actuaciones puntuales y complejas, se adapta perfectamente a las propiedades del hormigón, entre las que destaca su capacidad de crear suelo. Rascacielos, puentes y túneles son estructuras que permiten recuperar espacios urbanos para el peatón y en todas ellas el hormigón emerge como elemento diferencial. Su evolución en campos como la resistencia o la fiabilidad permite a ingenieros y arquitectos diseñar edificios cada vez más altos, puentes con mayor luz y túneles de mayor diámetro.

Si bien las características del hormigón le permiten acometer los nuevos desafíos con garantías de éxito, también es necesario que el modelo de negocio clásico avance para enfrentarse a los nuevos retos.

Ya no se busca un producto masivo que permita construir más, sino un producto innovador que permita construir mejor. Las prestaciones tradicionales basadas en la resistencia deben evolucionar hacia nuevas prestaciones basadas en la nanotecnología y en las tecnologías de la información. La innovación basada en la mejora de las prestaciones clásicas debe evolucionar hacia la búsqueda de nuevas prestaciones que permitan aplicaciones novedosas. Este cambio de paradigma se está produciendo y productos tales como los cementos fotocatalíticos y los hormigones traslúcidos o fotoluminiscentes son una realidad. Además, el hormigón ha conseguido o está consiguiendo avances importantes en materia de sostenibilidad, eficiencia térmica y acústica, que son aspectos clave que tanto técnicos como usuarios están ya demandando.

Pero el material no debe ser únicamente capaz de satisfacer las exigencias constructivas de las actuaciones singulares, también debe satisfacer las exigencias de una sociedad moderna. En este sentido, uno de los principales desafíos del hormigón para esta nueva etapa es la minimización de los impactos ambientales asociados a la producción, lo que hace obligatorio que el hormigón avance en campos como la eficiencia energética, el menor consumo de recursos no renovables, el reciclaje y la valorización.

## 7. CONCLUSIONES

Un desarrollo de las infraestructuras del transporte basado en una mayor expansión y una menor complejidad no será capaz de solucionar el problema de la movilidad a largo plazo, acentuando la congestión de determinados puntos de la red e infrautilizando la mayor parte de ésta. Por el contrario, este desafío exigirá un modelo adecuado basado en una mayor centralización y una mayor complejidad, complejidad que se trasladará a toda la cadena de valor, incluidos los materiales, que deberán adaptarse a la nueva realidad.

El desafío que se presenta al cemento y al hormigón, no sólo a nivel de material, sino también a nivel de servicios es importante. La nanotecnología, las tecnologías de la información y los servicios personalizados deben jugar un papel determinante en el cemento y el hormigón del siglo XXI.



## LA VITRIFICACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES COMO SOLUCIÓN PARA SU INERTIZACIÓN Y FUENTE DE MATERIAS PRIMAS SECUNDARIAS

J. M<sup>a</sup> Rincón

Lab/ Grupo de Materiales Vitreos y Cerámicos, IETcc-CSIC, Madrid - jrincon@ietcc.csic.es

### RESUMEN

Tanto el proceso de producción de vidrios como de materiales vitrocerámicos (conocido con el nombre genérico de “vitrificación”), así como el procesado habitual de materiales cerámicos (“sinterización”) vienen siendo desde hace varias décadas investigados como una posibles vías para el aislamiento, inertización e incluso reciclado de residuos industriales como fuente de “materias primas secundarias”. Con esta consideración se tienen en cuenta residuos de todo tipo: minerales (escombreras, estériles de minas, desmontes de obra pública o de demoliciones, lodos y residuos del mecanizado de la piedra natural, etc.) e industriales (lodos y fangos como los de goethita, jarosita, fangos rojos habituales en la industria hidrometalúrgica... y otros de tipo industrial como las escorias, cenizas, etc.). De este tipo de residuos y de mezclas de los mismos e incluso con otras materias primas, se han obtenido materiales sintéticos con aplicaciones en la Construcción y en Obra Pública. Precisamente, son éstas las únicas industrias que por los elevados volúmenes que utilizan pueden ser aptas para absorber una nueva gama de materiales vítreos, cerámicos y vitrocerámicos a partir de residuos. Los resultados que se vienen consiguiendo, permiten concluir que el proceso de vitrificación de residuos en su más amplio concepto se perfila como una alternativa real y útil para resolver al menos parcialmente los problemas de almacenamiento de muchos residuos, incluso los de tipo radiactivo que sin entrar en la cadena comercial requieren especiales medidas de control para su inertización a largo plazo. De esta manera se puede generar una nueva industria que al mismo tiempo permite dar ocupación a sectores mineros e industriales en declive.

### INTRODUCCIÓN

Desde hace algún tiempo, existe en la sociedad una sensibilidad especial hacia todo lo que se relacione con la conservación del medio ambiente, por lo que se han multiplicado de forma considerable las investigaciones sobre el desarrollo de nuevas tecnologías que consigan, no sólo producir menor cantidad de residuos y que éstos sean menos contaminantes, sino también encontrar soluciones que permitan su reciclado.

Son muchos ya los países (aquéllos con una importante industria nuclear) que desde hace décadas iniciaron líneas de investigación para el desarrollo de matrices (cementos, cerámicas, vidrios, vitrocerámicos...) que, procesadas adecuadamente, garanticen la inmovilización de los residuos radiactivos (RR). La inmovilización de estos residuos pasa por esta conversión de los mismos en sólidos, que confinados en barreras geológicas apropiadas, evite el retorno de los radioisótopos a la biosfera en niveles o dosis significativamente mayores que su uso inicial [1]. Para ello, deben de cumplir con una serie de requisitos como son: gran estabilidad química y termodinámica, buena resistencia a la radiación, facilidad de fabricación y manipulación, posibilidad de admitir proporciones elevadas de RR y ser compatibles con el entorno geotécnico encajante en el estado último de almacenamiento [2]. Semejante tipo de razonamiento aplicado a todo tipo de residuos, aunque el aspecto de su radiación no entraría en estas consideraciones, de hecho se viene aplicando desde finales del siglo pasado y en lo que va de éste para la inertización de

todo tipo de residuos industriales, no radiactivos, con la ventaja para este tipo de residuos de que gracias a su tratamiento pueden dar lugar a una nueva gama de materiales que absorbidos en el mercado pueden ser considerados como materias primas secundarias en una amplia gama de procesos industriales, y más específicamente en el de la producción de materiales de la construcción (edificación y obra pública) [3].

## LA VITRIFICACIÓN COMO PROCESO INDUSTRIAL

Aunque los vidrios puede sufrir algunas alteraciones en sus propiedades por efecto de la irradiación que pueden ser más acentuadas con la irradiación de neutrones; en cualquier casos, estos efectos no son lo suficientemente intensos como para afectar a su estabilidad mecánica o química [4], debido a que su energía libre de formación es menor que en el caso de los materiales cementicios y otros tipos de materiales (gran estabilidad termodinámica) [1]. En el proceso industrial de producción de vidrios (vitrificación) se realiza una mezcla de RR con la matriz vítrea encapsulante, utilizándose para ello múltiples sistemas de composición, siendo los vidrios de borosilicato o los de aluminoborosilicato los únicos que se han desarrollado a escala industrial, debido a que la adición de  $B_2O_3$  (entre un 9% y un 20%) mejora su resistencia hidrolítica, disminuyen su temperatura de fusión y se facilita la disolución de otros óxidos [5]. Por otro lado, los vidrios con altos contenidos en sílice, aunque tienen una durabilidad mayor que los borosilicatos, resultan viables para la inmovilización de residuos porque tienen altos puntos de reblandecimiento y un poder de disolución menor para muchos de los iones de residuos radiactivos en relación con los borosilicatos [6].

Se han desarrollado metodologías que permiten aplicar el proceso vitrocerámico, bien por vía petruérgica bien por vía vitrocerámica, para el reciclado de residuos minerales, escorias y desechos industriales, ya que mezclados o no con otras materias primas naturales o sintéticas permiten obtener nuevos materiales con aplicaciones y utilidades no sólo en la industria sino principalmente en los sistemas constructivos.

Tanto las matrices de tipo cerámico como las de tipo vítreo que se han ensayado, han demostrado ser aptas para la inmovilización de RR. Pero mientras las primeras se caracterizan por tener una mayor estabilidad termodinámica y resistencia al calor, las segundas son económicamente más rentables, si bien son menos estables y en algunos casos menos resistentes a la lixiviación. Otros vidrios que se consideraron inicialmente fueron los de fosfato pero que tenían el inconveniente de que no eran estables al lixiviado o ataque por soluciones acuosas y ser altamente corrosivos en estado fundido para los refractarios del horno en su proceso de fusión. Pero en las últimas décadas se han logrado desarrollar composiciones de vidrios de fosfato de hierro y aluminio que son altamente estables además de factibles de obtener en hornos convencionales [7][8]. Incluso, se ha demostrado que pueden lograrse matrices de este tipo de vidrios de fosfatos de hierro por el procesado sol-gel, un método de obtención de vidrios a bajas temperaturas cuya tecnología se desarrolló para los vidrios notablemente a finales del siglo pasado [9]. Es más, la microestructura de este nuevo tipo de matrices vítreas y vitrocerámicas de fosfatos han sido ya analizadas microestructuralmente por técnicas de SEM y TEM-EDS, así como por difracción del tipo de EBSD recientemente por Rincón y colaboradores [10].

Los logros de conocimiento han sido notables en las últimas décadas pues se ha demostrado experimentalmente la viabilidad de esta tecnología para la producción de esmaltes cerámicos a base de vidriados de basaltos [11]; así como los más recientes sobre la obtención de materiales y vitrocerámicos sintéticos a partir de lodos de goethita y de otros residuos de industrias hidrometalúrgicas [12].

## MATRICES VITROCERÁMICAS

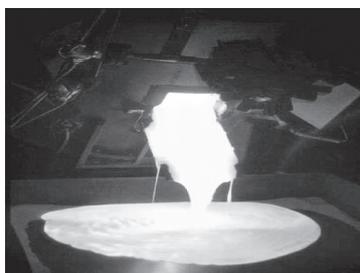


Figura 1: Imagen del proceso de colado después de la fusión de un vitrificado conteniendo residuos industriales.

### MATRICES VITROCERÁMICAS DE ROCAS BASÁLTICAS

Con el uso de matrices vitrocerámicas como vía alternativa para la inmovilización y almacenamiento de residuos se pueden obviar los inconvenientes de las cerámicas o las de base cemento. Durante los últimos años, se está insistiendo en la ventaja de usar como materias primas para la obtención de matrices vitrocerámicas rocas y minerales naturales, sobre todo para la inmovilización de residuos que contienen elementos transuránicos, los más peligrosos a largo plazo. Son las matrices vitrocerámicas de composiciones basálticas con cristalizaciones piroxénicas las que reúnen las mejores condiciones. Presentan bajas velocidades de lixiviación y son relativamente insensibles al tiempo, temperatura y proceso de almacenamiento. La lixiviación, después de la recristalización en estas matrices no se ve afectada de forma importante, por variaciones en los tratamientos térmicos o ya en el almacenamiento del residuo, debido a que su microestructura (fase cristalina + fase vítrea residual) es capaz de adaptarse a las variaciones de composición sin cambios extremos o discontinuos en sus propiedades. Así, las matrices vitrocerámicas de piroxeno son muy versátiles en su composición en cuanto a su capacidad para “almacenar” o “alojar” múltiples de elementos de metales pesados en su estructura cristalina. Además de seguir el principio confirmado de que el lugar más idóneo para el enterramiento de ciertos residuos, es aquel donde la roca encajante sea lo más similar al material encapsulante empleado como matriz [13-15].

### OTROS TIPOS DE MATRICES

Las matrices vitrocerámicas de esfena que son termodinámicamente estables se han propuesto como una de las soluciones para inmovilizar residuos radiactivos, ya que permiten resolver muchos de los problemas relativos a la variación de composición, resistencia a la radiación y dificultades de la producción industrial [16].

Las matrices vitrocerámicas de polucita tienen también un gran interés por sus posibilidades de inertización, ya que presentan una gran estabilidad térmica hasta los 1.600°C, resistencia a la corrosión, expansión térmica de baja a moderada y porosidad cero [17]. En cualquier caso, el uso preferente de rocas de tipo ígneo (sobre otros tipos de rocas y materias primas naturales) en la producción de materiales vitrocerámicos, se debe a la relativa mayor constancia de la composición química y homogeneidad mineralógica, lo cual favorece al procesamiento posterior. A su vez, la elección de rocas basálticas viene determinada por su menor temperatura de fusión y la mayor fluidez del fundido lo que, a priori, las hace más aptas para su procesamiento vitrocerámico.

En la Tabla I, se indican la composición química y mineralógica de rocas de tipo basáltico, cuya composición es próxima en términos generales a la composición de la corteza terrestre tanto desde el punto de vista de sus elementos químicos expresados en óxidos como en su composición mineralógica

o de fases minerales que aportan para la inertización de residuos de todo tipo. Una roca puede tener ocho o nueve de estos minerales normativos pero, después de la fusión y de la recristalización, no suelen aparecer más que tres o cuatro fases, fundamentalmente: magnetita, un piroxeno de tipo diópsido, a veces plagioclasa (labradorita-anortita) y también a veces, olivino. Los puntos de fusión de estos minerales suelen variar desde los 1.118°C de la albita hasta los 1.686°C de la leucita. Naturalmente, la fusión de sus mezclas disminuyen las temperaturas de fusión de la roca, (1.100°- 1.300°C). El orden de aparición y desarrollo de estas fases, por debajo de los 1.300°C, depende de los tratamientos térmicos aplicados: a) Si éstos son incluidos en el curso de un enfriamiento lento del fundido original desde la temperatura de líquidos; entonces, la sucesiva aparición de fases minerales se da por mecanismos similares a los que, de manera natural, originan la formación de las rocas ígneas (Proceso petrogenético, proceso petrúrgico o de cristalización primaria) y b) si por el contrario, una vez obtenido el vidrio se aplican tratamientos térmicos desde bajas temperaturas (500°C), se provoca una desvitrificación o recristalización secundaria [18]. Ambas posibilidades deben considerarse para determinar los intervalos de aparición de cada fase, los cuales varían mucho de unas a otras, por ejemplo: piroxenos entre 800°C-1.180°C; magnetita y/o fases de Fe/Ti entre 700°C-1.300°C; plagioclasas entre 1.050°C-1.150°C y olivinos entre 900°C-1.250°C. Lograr la homogeneidad de la microestructura en materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de residuos industriales podría ser difícil en las producciones altas de este tipo de materiales, pero debe considerarse que también en el uso de piedras naturales en la construcción no siempre se alcanza esta homogeneidad. No obstante, los vitrocerámicos obtenidos a partir de basaltos combinados con residuos pueden tener gran inercia química, baja velocidad de lixiviado, alta resistencia a la abrasión y buena resistencia mecánica.

COMPOSICIÓN QUÍMICA % EN PESO		COMPOSICIÓN MINERALÓGICA % EN PESO, CIPW	
SiO <sub>2</sub>	44-50	Ortosa (Or)	6-27
TiO <sub>2</sub>	1-3	Albita (Ab)	8-30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14-16	Anortita (An)	16-20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-4	Nefelina (Ne)	2-13
FeO	5-8	Diopsido (Di)	11-22
MnO	0,1-0,2	Hiperstena (Hy)	0-16
MgO	4-9	Olivino (Ol)	1-13
CaO	7-10	Magnetita (Mt)	5-7
Na <sub>2</sub> O	3-4	Ilmenita (Il)	3-5
K <sub>2</sub> O	1-5	Apatito (Ap)	0-2
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,9-1,2	Calcita (Cc)	0-0,5
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,2-0,5		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3-1,0		
CO <sub>2</sub>	0-0,2		

Tabla 1. Composición química y mineralógica promedio aproximada de las rocas de tipo basáltico [15].

## REFERENCIAS

[1] J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management*. First ed. CIEMAT, ICV-CSIC, Madrid, 1987. Second ed. SECV, Arganda del Rey, Madrid, 1991.

[2] J. M<sup>a</sup> RINCÓN Y M. HIDALGO, *Inmovilización de residuos radiactivos en matrices cerámicas*, BSECV 26 (1987) 3, 171-180.

[3] S. BALLESTEROS, J. PARGA Y J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Vitrificación para inmovilizar residuos peligrosos*, Ciencia y Desarrollo 243 (2010) 36, 6 -11.

- [4] J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Acción de los neutrones lentos sobre los vidrios y los vitrocerámicos*, Energía Nuclear, 16 (1979).
- [5] M. HIDALGO Y J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Fundamentos de la inmovilización de residuos radiactivos en matrices vítreas y vitrocerámicas*, BSECV 26 (1987) 4, 227-234.
- [6] D. E. CLARK, H. CHRISTENSEN AND L. WERME, *Effects of Flow Corrosion and Surface Film Formation on Alkali Borosilicate Glass*. Advances in Ceramics, Vo. 8: Nuclear Waste Management. ACS Ed., 19-29. Columbus, Ohio. 1984.
- [7] C. J. R. GONZÁLEZ-OLIVER, A. CANEIRO, D. O. RUSSO, D. S. RODRÍGUEZ, F. E. FISCINA AND J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Crystallization of iron phosphate glasses containing up to 19 wt.% UO<sub>2</sub>.67*, J. Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2986-2993.
- [8] D. S. RODRÍGUEZ, P. ARBOLEDA, D. O. RUSSO, F. SOLDERA, C. J. R. GONZÁLEZ-OLIVER, J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Thermal behaviour iron aluminium phosphate glasses containing UO<sub>2</sub>.67*, Glass Technol.: Eur. J. Sci. Technol. A, (2013) 54,111-118.
- [9] M. A. VILLEGAS, J. M<sup>a</sup> RINCÓN, D. RUSSO AND C. J. R. GONZÁLEZ-OLIVER, *Processing and characterization of vitreous matrices processed by melting and sol-gel for the immobilization of industrial and/or nuclear wastes*, Int. Congress on Valorisation and Recycling of Wastes: VARIREI ,M. Pelino. Ed., L'Áquila, vol. RCG 6, 6 pp., 2005.
- [10] C. J. R. GONZÁLEZ-OLIVER, D. O. RUSSO AND J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *TEM/EDX y HREM en vidrios de fosfato de hierro y aluminio con adición de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>*, XXIII Reunion Bienal SME, Bilbao, Univ. Pais Vasco, Vol. 1, 2007.
- [11] R. MARTÍNEZ MANENT, S. MARTÍNEZ, M. C. GUILLEM AND A. TRAVERIA, *Application Basalt in Ceramic Glazes*. Br. Ceram. Trans., (1991) 90, 90-95.
- [12] J. M<sup>a</sup> RINCÓN, P. CALLEJAS, J. CÁCERES, J. E. GARCÍA-HERNÁNDEZ, M. PELINO AND C. CANTALINI, *Obtention Of New Glasses From Metallurgical Wastes Enriched In Iron Oxides*. Cerámica y Vidrio'91. SECV, (1991), 45-48.
- [13] I. VICENTE-MINGARRO, P. CALLEJAS, J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Microestructura y microanálisis de fases cristalinas de materiales vitrocerámicos a partir de basaltos canaries*, Bol. Soc. Esp. Mineral, 14 (1991) 95-105.
- [14] P. V. KELSEY, *Iron-Enriched Basalt and Its Application to The Mile Island Radiactive Waste Disposal. Scientific Basis for Nuclear Waste Management*. Ed. S. V. Topp Elsevier, pp. 553. New York, 1982.
- [15] M. HIDALGO, P. CALLEJAS AND J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Microstructure Characterization of Basalt Glass-Ceramics*. En: Ceramic Microstructure '86: The Role Of Mics. En :Ceramic Microstructure '86: The Role of Interfaces. J. Pask and A. Evans Eds., Plenum Publishing Corporation, (1988) Berkeley, 117-126.
- [16] P. J. HAYWARD AND E. V. CECHETTO, *Development of Sphene-Bases Glass-Ceramics Tailored for Canadian Waste Disposal*, Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Ed. S. V. TOPP Elevir, 981), Pp. 91-98. New York, 1981.
- [17] G. H. BEALL AND H. L. RITTLER, *Glass-Ceramics Based on Pollucite*. En Advances in Ceramics, Vol. 4: Nucleation and Crystallization In Glasses. Ed. Am. Cer. Soc, Pp 301-312. Columbus, Ohio.
- [18] S. A. MORSE, *Basalts and Phase Diagramm*, Springer-Verlag Ed., New York, Heidelberg, Berlin, 1980.



## EL PROCESO DE VITRIFICACIÓN COMO MÉTODO DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES

Maximina Romero Pérez

Grupo de Materiales Vítreos y Cerámicos. Departamento de Construcción. Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, IETcc-CSIC

### INTRODUCCIÓN

Un residuo o un material que está contaminado hasta el punto de que se ha convertido en un problema medioambiental, puede ser tratado por una o más tecnologías de tratamiento físicas, químicas o biológicas con el objeto de proceder a su descontaminación. Estas tecnologías de tratamiento reducen la concentración de contaminantes, la movilidad del contaminante y la toxicidad del material contaminado por las siguientes vías:

- Destruyendo el contaminante o convirtiéndolo en una especie menos tóxica.
- Separando o extrayendo el contaminante del material.
- Reduciendo el volumen del material contaminado por separación de la parte limpia.
- Estabilizando el contaminante de una manera física o química de forma que el contaminante se fija al material y se vuelve resistente a pérdidas por lixiviado, erosión y/o volatilización.

Los procesos de destrucción incluyen la destrucción térmica, el tratamiento químico y la bio-remediación. En teoría, la forma más definitiva para eliminar residuos es la destrucción térmica, pues es la que ofrece la posibilidad de conseguir la mayor reducción de volumen. Dentro de estas tecnologías, la vitrificación se encuadra entre de las técnicas de destrucción térmica que incluyen aquellos procesos que someten al residuo a un calentamiento a elevada temperatura.

### VITRIFICACIÓN Y ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS

Vitrificación es el proceso en el que una sustancia se convierte en un vidrio, bien por la acción del calor o por el efecto de aditivos.

El vidrio es un material rígido, uniforme, no cristalino y de relativamente baja porosidad, generalmente formado cuando un fundido de viscosidad adecuada se enfría rápidamente hasta una temperatura inferior a su temperatura de transición vítrea, no teniendo, por tanto, tiempo para la formación de una red cristalina. Generalmente, los vidrios están compuestos principalmente de sílice, alúmina, y óxidos de elementos alcalinos y alcalino-térreos. Aunque los vidrios de fosfato, sulfuro, y oxinitruro presentan importantes aplicaciones tecnológicas, la mayoría de los vidrios utilizados en la inertización de residuos son vidrios de silicato.

La unidad básica estructural de los vidrios de silicato es el grupo  $[\text{SiO}_4]$  formado por la coordinación tetraédrica de cuatro iones  $\text{O}^{2-}$  alrededor de un ion  $\text{Si}^{4+}$ . Estos tetraedros se unen entre sí compartiendo uno o varios vértices de oxígeno dando lugar a la formación de redes tridimensionales.

En la Figura 1 se muestra la estructura de la sílice en estado cristalino y vítreo así como la de un vidrio de silicato sodocálcico. La denominada estructura cristalina está caracterizada microscópicamente por la agrupación de iones, átomos o moléculas según un modelo de repetición periódica. En el caso

de la sílice, sus variedades cristalinas están formadas por tetraedros  $\text{SiO}_4$  que se hallan regularmente dispuestos, manteniendo una secuencia determinada a lo largo de las tres direcciones del espacio. En la sílice vítrea, los tetraedros no se disponen de forma ordenada sino que se ordenan al azar. Para el paso de una estructura a otra se precisa de un aporte de energía. En este caso, como esta estructura es muy rígida es necesaria una temperatura elevada, alrededor de  $2.000^\circ\text{C}$ , para llegar a la fusión de la sílice cristalina. Por este motivo, en la formulación de un vidrio se suelen añadir óxidos modificadores (alcalinos y alcalino-térreos) con objeto de rebajar la temperatura de fusión.

En la estructura de la sílice cristalina, cada oxígeno actúa de unión entre dos átomos de silicio vecinos. A estos oxígenos se les denomina oxígenos puente ( $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ ). Por cada molécula de óxido alcalino que se añade, se rompe un enlace de oxígeno puente, de forma que los dos átomos de silicio vecinos ya no están unidos al mismo oxígeno sino a dos oxígenos diferentes. Se crean, por tanto, oxígenos no-puente ( $\equiv \text{Si}-\text{O}^-\text{X}^+$ ) que, a su vez, se unen a un solo átomo de silicio, constituyendo puntos de discontinuidad reticular. La adición de óxidos alcalino-térreos y, en general, de cationes divalentes, también provocan la rotura de oxígenos puente, pero el deterioro reticular se compensa por la doble carga positiva de estos cationes, actuando a su vez de puente entre dos oxígenos no-puente.

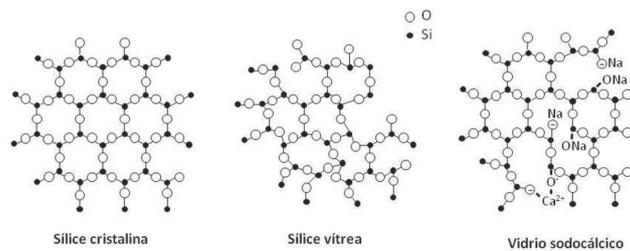


Figura 1. Estructura de la sílice en estado cristalino y vítreo así como la de un vidrio de silicato sodocálcico.

De acuerdo con esto, un vidrio de silicato al igual que alberga en su red a los cationes alcalinos y alcalino-térreos puede admitir a otros muchos (Figura 2). Dependiendo del papel que los cationes desempeñen en la red vítrea, se clasifican en: formadores, que son las que constituyen el esqueleto estructural de los vidrios y, por tanto, los que proporcionan sus características principales ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ); modificadores, que como se ha visto anteriormente en el caso de los óxidos de sodio y calcio, favorecen la formación del vidrio rebajando su temperatura de fusión, modificando por tanto las propiedades del vidrio; y compuestos intermedios que pueden actuar como formadores y como modificadores ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Por tanto, el vidrio puede albergar dentro de su estructura a una gran cantidad de elementos químicos y esta característica es la que convierte al vidrio en un material muy interesante para el tratamiento de residuos inorgánicos, ya que los elementos peligrosos que pudieran contener estos residuos, en el proceso de fusión se incorporarían a la red vítrea, de forma que quedarían inertizados.

## LA TECNOLOGÍA DE VITRIFICACIÓN APLICADA A RESIDUOS

La tecnología de la vitrificación como método de inertización de residuos se aplicó por primera vez a residuos radiactivos. A finales de los años cincuenta, los responsables del Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) se comprometieron en programas de investigación que dieron como resultado, la implantación, en 1969, de la primera planta de vitrificación de residuos radiactivos en Marcoule, Francia.

No obstante, el proceso de vitrificación tiene un gran potencial para el tratamiento de residuos de diferente naturaleza, con la ventaja de que en muchas ocasiones, el producto vitrificado final se cataloga como no tóxico o peligroso por lo que puede ser utilizado. Entre los residuos potencialmente factibles de ser vitrificados se encuentran los siguientes:

- Escorias y residuos industriales.
- Cenizas volantes de incineradora de RSU.
- Residuos de la minería.
- Polvos de filtros industriales.
- Residuos de baja actividad.
- Lodos.
- Bombillas y fluorescentes.
- Baterías (no automoción).
- Vidrio residual.
- Asbestos.

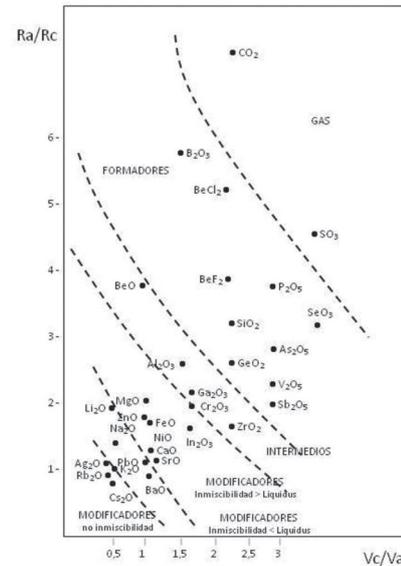


Figura 2. Clasificación de algunos compuestos conforme al papel que desempeñan en la red vítrea

Las principales ventajas de la tecnología de vitrificación con respecto a otras tecnologías de tratamiento de residuos son las siguientes:

- Incorpora e inmoviliza a los óxidos dentro de un vidrio estable.
- Destrucción de compuestos orgánicos.
- Alta reducción de volumen. Generalmente, el proceso de vitrificación da lugar a una reducción del volumen del producto vitrificado con respecto al residuo original, a la vez de un aumento en la densidad (Figura 3). Esta reducción en volumen es resultado de la pérdida de gases y agua, así como de la combustión de materiales orgánicos contenidos en el residuo.
- Baja producción de residuos como resultado del propio proceso de vitrificación.
- Durabilidad. Un producto vitrificado no se deteriora cuando es expuesto a una degradación física o química. Los productos vitrificados son uno de los materiales más inertes de la tierra. Los vidrios obtenidos por la vitrificación de residuos son muy similares en composición a los vidrios de basalto naturales. En la Figura 4 se muestra la velocidad de corrosión estimada para varios basaltos naturales expuestos a diferentes condiciones medioambientales.

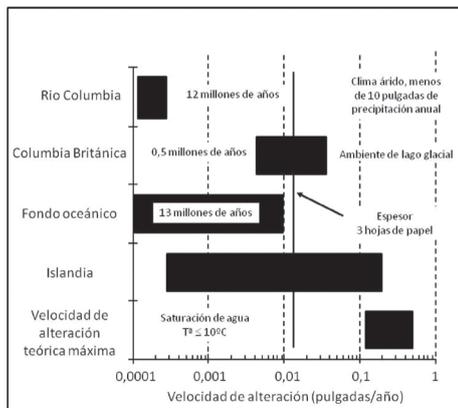


Figura 3. Reducción del volumen del producto vitrificado con respecto al residuo original.

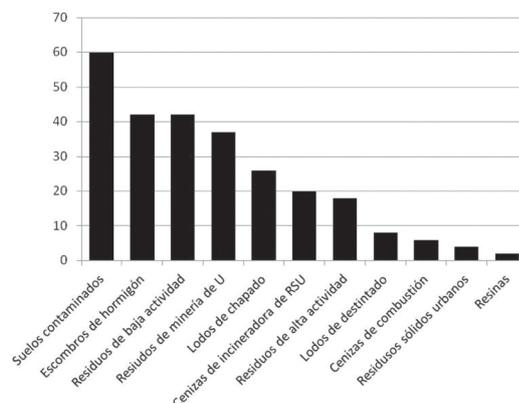


Figura 4. Velocidad de corrosión de basaltos naturales expuestos a diferentes condiciones ambientales.

La tecnología de la vitrificación se manifiesta, por tanto, como una alternativa conveniente y ventajosa para la inertización y valorización de residuos. De hecho, son varias las empresas que ya han desarrollado la tecnología y la han implementado comercialmente. En líneas generales, el proceso utilizado por estas empresas se muestra esquematizado en la Figura 5. El procedimiento consta de una primera etapa de separación en la que los residuos catalogados como no tóxicos o peligrosos son disociados en diferentes fracciones. Por una parte se separa la fracción metálica y los plásticos que son reciclados en sus respectivas industrias. Por otra parte, se separa una fracción que contiene material cerámico, plástico y vidrio contaminado que pasa a la etapa de vitrificación, donde junto a los residuos catalogados como tóxicos y peligrosos, se funde a elevadas temperaturas dando lugar a la formación de un vidrio inerte. Este vidrio puede continuar el proceso y tras incorporarse a la fracción de vidrio limpio procedente de la etapa de separación, experimentar un proceso de espumado del que se obtiene un material vítreo poroso.

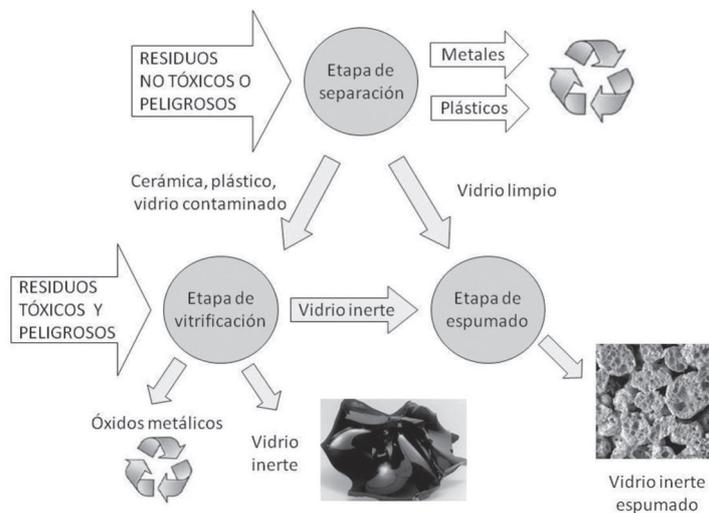


Figura 5. Proceso de vitrificación industrial utilizado para la valorización de residuos.

Los vidrios resultantes de la vitrificación de residuos deben cumplir una serie de requisitos que son los que van a justificar la viabilidad de la tecnología de vitrificación como solución para el tratamiento y valorización de residuos. Estos requisitos son:

- Inmovilizar totalmente el residuo. Como se ha visto anteriormente, en el caso de los vidrios esta exigencia se cumple ya que los componentes del residuo pasan a formar parte de la red vítrea.
- Ser térmicamente estables. En este caso, al tratarse de vidrios inorgánico presentan elevada resistencia al fuego y son no-inflamables.
- Presentar un buen comportamiento frente a la alteración y en este sentido deben ser estables frente a la lixiviación.

## APLICACIONES DE LOS RESIDUOS VITRIFICADOS

A partir del proceso de vitrificación de residuos se pueden obtener diferentes productos dependiendo del tratamiento final que se de al vidrio fundido. Así, si la escoria fundida se vierte en agua, el vidrio se fragmenta cuando se enfría y se forma una frita vítrea. Esta frita puede ser utilizada tal cual como relleno

en cimentaciones y carreteras, o como material abrasivo en papeles de lija, granallados, o materiales de molienda.

Si el vidrio fundido se somete a una etapa de fibrado, se formarán fibras de vidrio que se puede utilizar como lana mineral o lana de vidrio para aislamiento.

El vidrio fundido o la frita de vidrio pueden ser moldeados o conformados para elaborar materiales arquitectónicos (azulejos y baldosas, vidrio mosaico, fregaderos, bañeras y encimeras) o materiales refractarios (ladrillos de alta temperatura y otros materiales aislantes).

En cuanto al vidrio espumado, su utilidad también viene determinada en función de las propiedades que presenta. Es un material con un volumen muy alto de aire ocluido, por lo que es muy ligero ( $\rho=0,1-0,4 \text{ g/cm}^3$ ), a la vez que es un buen aislante térmico y acústico. Todas estas propiedades hacen que sea utilizado como material de construcción en múltiples aplicaciones como material de relleno, refuerzo de taludes, material de drenaje en jardinería e instalaciones deportivas.

## BIBLIOGRAFÍA

J. M. FERNÁNDEZ NAVARRO, *El vidrio. Constitución, fabricación, propiedades*, 3ª edición, CSIC, Madrid, 2003.

EPA/625/R-92/002, *Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste*, United States Environmental Protection Agency, 1992.

S. R. TEIXEIRA, R. S. MAGALHÃES, A. ARENALES, A. E. SOUZA, M. ROMERO, J. M<sup>a</sup> RINCÓN, *Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials*, Journal of Environmental Management, 134 (52014) 15-19.

F. ANDREOLA, M. I. MARTÍN, A. M. FERRARI, I. LANCELLOTTI, F. BONDIOLI, J. M<sup>a</sup> RINCÓN, M. ROMERO, L. BARBIERI, *Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor*, Ceramics International, 39 (2013) 5427-5435.

F. A. LÓPEZ, M. I. MARTÍN, F. J. ALGUACIL, J. M<sup>a</sup> RINCÓN, T. A. CENTENO, M. ROMERO, *Thermolysis of fiberglass polyester composite and reutilization of the glass fiber residue to obtain glass-ceramic materials*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 93 (2012) 104-112.

M. S. HERNÁNDEZ-CRESPO, J. M<sup>a</sup> RINCÓN. *Leaching behaviour of a glassy slag and derived glass-ceramics from arc-plasma vitrification of hospital wastes*. Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics, 108 (2009) 67-71.

M. ROMERO, R. D. RAWLINGS, J. M<sup>a</sup> RINCÓN. *Nucleation and crystal growth in glasses from inorganic waste from urban incineration*. Journal of Non-Crystalline Solids, 271 (2000), 106-118.

M. ROMERO, J. M<sup>a</sup> RINCÓN. *Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial wastes*. Journal of the European Ceramic Society, 18 (1997), 153-160.



## USO SOSTENIBLE DE LOS RECURSOS EN EL SECTOR CEMENTERO ESPAÑOL

Dimas Vallina García  
Director Gerente Fundación CEMA

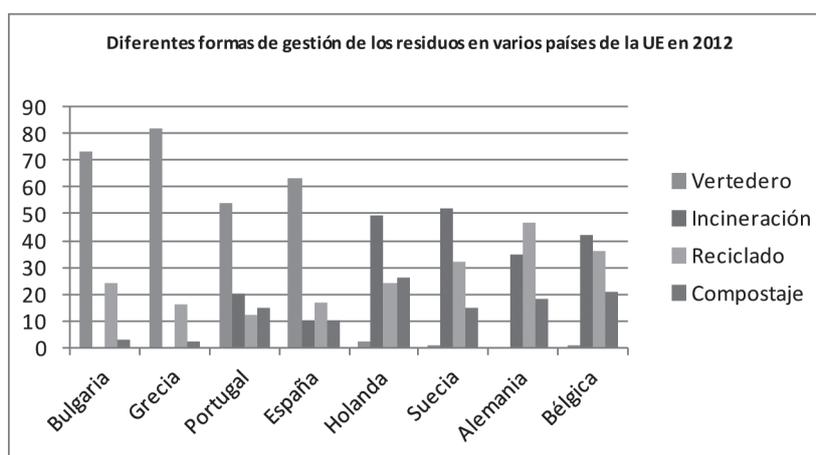
La eficiencia en el uso de los recursos es un elemento esencial de la “Estrategia Europea 2020 para un crecimiento sostenible, inteligente e inclusivo”. Se trata de un componente clave para posicionar a la Unión Europea en su objetivo de alcanzar una economía robusta y competitiva, una elevada calidad de vida, y un medio ambiente saludable. En un escenario como el actual, la búsqueda de la eficiencia en las instalaciones cementeras españolas es imprescindible, y debe ir necesariamente asociado a la protección del medio ambiente.

### GESTIÓN DE LOS RESIDUOS EN LA UNIÓN EUROPEA Y EN ESPAÑA

La Unión Europea en la Directiva 2008/98/CE de residuos, señala de manera clara cuál es el orden en el que se deben gestionar los mismos, lo que se conoce con el nombre de “jerarquía de gestión de residuos”:

- Prevención.
- Preparación para la reutilización.
- Reciclado.
- Otro tipo de valorización (por ejemplo energética).
- Eliminación.

Sin embargo, y como se observa en el siguiente gráfico, el grado de cumplimiento de la jerarquía de gestión de residuos, es muy desigual entre los distintos países miembros de la Unión Europea.



Fuente: Eurostat 2014.

En el caso de España, entre 2006 y 2012 se ha disminuido ligeramente el porcentaje de los residuos urbanos que se depositan en vertederos, ha aumentado el de los residuos sometidos a reciclado, mientras que no se ha experimentado variaciones significativas en cuanto a incineración.

	Vertedero	Compostaje	Reciclado	Incineración
2006	68%	13%	10%	9%
2012	63%	10%	17%	9%

Gestión de residuos en España.

Fuente: Datos de 2006 del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Datos de 2012 de Eurostat (Oficina de Estadística de la UE).

Pese a todo, y en el año 2014, España todavía envía a vertedero más de la mitad de los residuos que genera, en contraposición con países como Alemania, Bélgica u Holanda, donde estas instalaciones están en vías de desaparición. Los países que están logrando la práctica desaparición de los vertederos tienen algunos aspectos en común, además de contar con sociedades muy concienciadas ambientalmente:

- han impuesto tasas e impuestos disuasorios al vertido, aplicando así la jerarquía de gestión de residuos consagrada en la Directiva 2008/98/CE, sobre los residuos.
- presentan las tasas más altas de reciclado (Alemania: 47%, Bélgica: 36%, Suecia: 32%..., lejos del 17% de nuestro país).

## RECUPERACIÓN DE RESIDUOS EN LA INDUSTRIA CEMENTERA ESPAÑOLA

La recuperación de residuos en la industria cementera, también llamado co-procesado, consiste en la sustitución de los combustibles y las materias primas tradicionales por residuos adecuados al proceso industrial. Algunos combustibles alternativos (caso por ejemplo de los neumáticos fuera de uso), cumplirán a la vez ese doble papel de aportar el poder calorífico (recuperación energética) de su parte orgánica junto con la recuperación material de su parte mineral (el óxido de hierro).

### RECUPERACIÓN MATERIAL

Algunos residuos minerales (escorias, cenizas de procesos térmicos, residuos de construcción y demolición, cascarilla de hierro, lodos de papelera, arenas de fundición...) tienen una composición similar a la de las materias primas con las que se fabrica el cemento y pueden sustituir a las materias primas naturales que son extraídas de las canteras: arcillas, calizas y esquistos, entre otras, disminuyendo de esta forma la explotación de recursos naturales. Estos residuos minerales se añaden al resto de materias primas antes de entrar en el horno de cemento, en la parte del proceso que se denomina preparación del "crudo", y aportan calcio, hierro, silicio o aluminio, minerales necesarios para fabricar el clínker. Otros residuos son utilizados para moler junto con el clínker (como componentes del cemento), estando estos últimos normalizados según Norma UNE-EN 197-1:2011 (cenizas volantes, escorias de alto horno, etc).

Así, de los 25,1 millones de toneladas de materias primas que se consumieron en el año 2013 para fabricar cemento, 1,28 millones procedían de residuos o subproductos industriales, con lo que se dejó de llevar a vertedero una cantidad de residuos equivalente a más de 19 estadios de fútbol llenos de residuos, y se evitó además la explotación de recursos naturales equivalente a más de 1,4 años de operación de una cantera tipo, convirtiendo a la industria cementera en uno de los mayores recicladores de nuestro país.

36 fábricas de cemento usaron durante el periodo 2004-2012 materias primas alternativas en sus procesos productivos [1].

### RECUPERACIÓN ENERGÉTICA

Para fabricar el clínker el horno requiere procesar las materias primas a 1.450°C. Para ello es necesario usar una gran cantidad de combustibles, y la industria europea está tratando de hacerlo de la manera más

sostenible posible. Una de las vías principales es el uso de combustibles alternativos, preparados a partir de residuos orgánicos que no sea viable reciclar, en sustitución del combustible fósil habitual del sector, el coque de petróleo.

Los residuos susceptibles de ser recuperados energéticamente son aquellos que tienen en su composición materia orgánica (compuesta básicamente por carbono e hidrógeno), que cuando se oxida con el oxígeno de la atmósfera aporta el calor de combustión.

Podemos agrupar los residuos autorizados para utilizarse como combustibles alternativos en tres categorías, en función de que su composición sea totalmente biomasa, parcialmente biomasa o tenga un origen fósil. Indicar que la utilización de combustibles con biomasa se considera neutra en cuando a sus emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que de acuerdo con la terminología adoptada en Europa se consideran fuentes de energía renovables:

- Residuos de Biomasa: Biomasa forestal y restos vegetales procesados por la industria alimentaria, harinas cárnicas y grasas animales, lodos de depuradora de aguas residuales urbanas...
- Residuos con contenido parcial de Biomasa: Lodos de papelera, Combustible preparado a partir del rechazo de plantas de tratamiento de residuos municipales e industriales (CDR), neumáticos fuera de uso, residuos de fragmentación de vehículos fuera de uso...
- Residuos de origen Fósil: Residuos de hidrocarburos, aceites minerales usados, plásticos, disolventes, pinturas, barnices y otros residuos líquidos...

Existen 77 tipos de residuos autorizados a ser valorizados energéticamente, considerando cuatro dígitos de la Lista Europea de Residuos (LER).

El horno de cemento tiene unas características especiales que lo convierten en la instalación industrial más eficiente para la recuperación de la energía contenida en varios tipos de residuos. Básicamente son:

- Combustión a muy altas temperaturas, segura y con gran estabilidad térmica.
- Limpieza de los gases de combustión mediante su contacto con el material entrante al horno.



Porcentaje de sustitución energética de combustibles alternativos por comunidad autónoma. **Nota:** el porcentaje indicado corresponde al año 2012. **Fuente:** Instituto Cerdá.

A nivel legislativo, es importante destacar que en abril de 2013, se publicó la Decisión 2013/163/UE por la que se establecen las “Conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para la fabricación de cemento, cal y óxido de magnesio”. Esta publicación es una referencia obligatoria para los Estados miembros en su aplicación de la normativa de Prevención y Control Integrados de la Contaminación. El

documento contiene una valoración positiva del uso de residuos en hornos de cemento, que no tiene impactos ambientales diferentes de los de la fabricación de cemento con los combustibles habituales. Además describe las estrictas condiciones en que este uso debe realizarse en cuanto a control de emisiones, características de los combustibles preparados a partir de los residuos, etc.

### RECUPERACIÓN ENERGÉTICA EN ESPAÑA

La mayoría de las plantas cuentan ya con autorización para ello: a final de 2013, 32 de 35 fábricas integrales contaban con Autorizaciones Ambientales Integradas en las que figuraba algún tipo de combustible alternativo, en 14 comunidades autónomas.

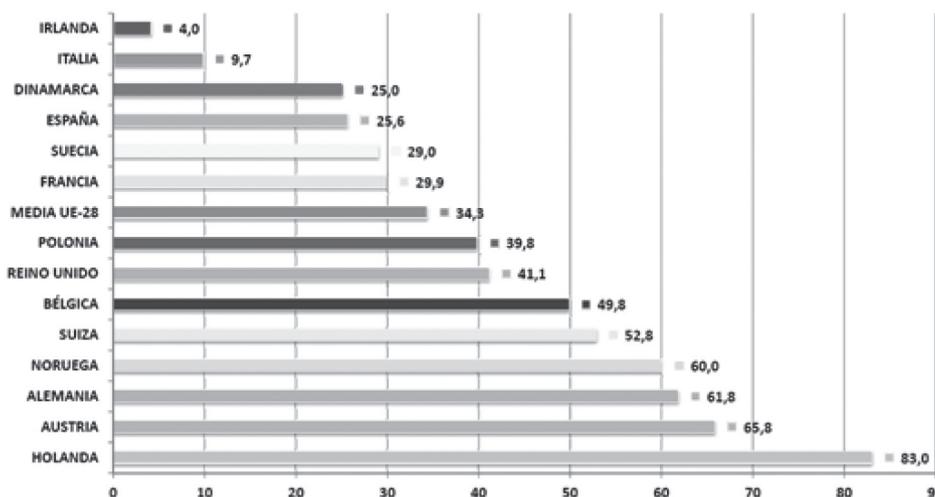
La industria cementera española utilizó en 2013 unas 710.000 toneladas de combustibles recuperados, cantidad que equivale a 390.000 toneladas de petróleo, un 26% de la energía térmica consumida por el sector. Al utilizar estos combustibles procedentes de residuos se consiguió durante el año 2013 un ahorro energético de 333 kilotoneladas equivalentes de petróleo (ktep), lo que representa el consumo energético anual de cerca de 480.000 hogares.

En el año 2013 el combustible alternativo más usado en el sector fue el CDR (Combustible Derivado de Residuos industriales y municipales), con 270.315 t., seguido de los Neumáticos Fuera de Uso con 100.662 t.

La comunidad con el mayor consumo de combustibles alternativos en el año 2012 fue la Comunidad Valenciana con 208.292 toneladas, seguida de Cataluña con 192.732 y Andalucía con 89.986.

### RECUPERACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS EN EUROPA

En 2013 el porcentaje de sustitución en España de combustibles fósiles por alternativos fue casi del 26% (25,8%), todavía distante de países como Suiza, Noruega, Alemania, Austria u Holanda, con porcentajes de sustitución por encima del 50%. En línea con estos países, que por otra parte son de los más avanzados a nivel mundial en protección ambiental, el objetivo a medio plazo del sector español es superar conjuntamente un 50% de uso de combustibles derivados de residuos.



Grado de sustitución de combustibles fósiles por combustibles derivados de residuos en distintos Estados de la UE (% de sustitución en energía). Fuente: OFICEMEN.

### CONCLUSIONES

Mientras los países más avanzados en materia de medio ambiente a nivel mundial, aprovechan al máximo los recursos contenidos en los residuos, mediante la aplicación estricta de la jerarquía de gestión

de residuos de la Unión Europea: Reducir, Reutilizar, Reciclar, Valorizar y finalmente Eliminar en vertedero, en nuestro país todavía se utiliza el vertedero como “sistema de gestión” prioritario para eliminar residuos. Adicionalmente, los vertederos son causantes del 3% de las emisiones de gases de efecto invernadero de nuestro país, agravando el mayor problema medioambiental al que nos enfrentamos a nivel mundial, el cambio climático [1].

La recuperación energética de residuos en hornos de cemento es una actividad que permite por una parte dotar a la sociedad de una herramienta complementaria para gestionar aquellos residuos que no se pueden reutilizar ni reciclar, a la vez que permite al sector cementero español mantener su actividad y competir en igualdad de condiciones con el resto de países europeos. Todo ello, disminuyendo de manera muy significativa las emisiones de gases de efecto invernadero.

Además, numerosos estudios demuestran que el uso de combustibles alternativos en hornos de cemento no afecta negativamente a las emisiones ni implica riesgos adicionales para la salud o el medio ambiente [2].

Desde la Fundación laboral del cemento y el medio ambiente (Fundación CEMA), entidad paritaria constituida por la agrupación de fabricantes de cemento de España (OFICEMEN) y los sindicatos mayoritarios del sector CC.OO. Construcción y Servicios y MCA-UGT, llevamos desde el año 2006 informando acerca de los beneficios del uso de combustibles derivados de residuos en nuestra industria [3].

## REFERENCIAS

[1] <http://www.fundacioncema.org/Uploads/docs/Cuaderno%20T%E9cnico%202014%20DEFINITIVO.pdf>

[2] [http://www.fundacioncema.org/Uploads/docs/Folleto\\_Recuperaci%F3n%20energ%E9tica%20de%20residuos%20en%20f%E1bricas%20de%20cemento%20y%20salud%20ambiental\\_F.CEMA.pdf](http://www.fundacioncema.org/Uploads/docs/Folleto_Recuperaci%F3n%20energ%E9tica%20de%20residuos%20en%20f%E1bricas%20de%20cemento%20y%20salud%20ambiental_F.CEMA.pdf)

[3] [www.fundacioncema.org/](http://www.fundacioncema.org/) • [www.facebook.com/FundacionCema/](https://www.facebook.com/FundacionCema/) • <https://twitter.com/fundacionCEMA/> • [www.recuperaresiduosencementera.org/](http://www.recuperaresiduosencementera.org/)



## VALORIZACIÓN DE RESIDUOS EN CEMENTERA

Miguel Ruíz García  
Geocycle España S.A. (GRUPO HOLCIM)

### 1. INTRODUCCIÓN

El empleo racional de los recursos naturales es un principio básico de cualquier política medioambiental, una de cuyas formulaciones más sencillas está recogida en el término ecoeficiencia definido por el World Business Council for Sustainable Development como “producir más con menos”. El aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos es una forma de contribuir a la conservación de estos recursos naturales y así está recogido en la política de gestión de la UE bajo el concepto de valorización.

Las fábricas de cemento juegan un papel importante en la gestión de residuos proporcionando tratamiento de reciclado a sus componentes minerales y valorizando energéticamente la fracción orgánica, a la vez que destruyen o inactivan los componentes nocivos que pudiesen contener aquéllos. Así el sector cementero está contribuyendo notablemente a la gestión de residuos en países de nuestro entorno como Alemania, Austria, Bélgica, Francia o Suiza, donde el empleo de combustibles alternativos llega a representar en algunas cementeras más del 70% de la energía térmica utilizada en el proceso.

La pobre utilización de la capacidad de valorización de residuos de la industria cementera en un país como España, donde el tratamiento mayoritario continúa siendo la eliminación en vertedero, representa una pérdida de oportunidades injustificada para cumplir con la jerarquía y los objetivos de gestión de la UE y un claro desprecio al principio de la conservación de los recursos.

Atendiendo a los principios de jerarquización en la gestión de residuos, los tratamientos de reutilización, reciclaje y valorización deberán ser prioritarios frente a la eliminación. En este sentido, la utilización de residuos en la industria cementera representa una forma de valorización energética y material que, siempre que sea posible, deberá primarse frente a los tratamientos de eliminación por incineración.

Como veremos más adelante, no todos los residuos pueden valorizarse en la industria cementera, solo se podrán valorizar aquellos residuos que no afecten a la calidad del producto final y que no introduzcan variaciones significativas en las emisiones atmosféricas con respecto al proceso original.

En relación a la valorización de residuos en cementera, se han realizado numerosos estudios científicos que han aportado los datos suficientes para poder llegar a las conclusiones siguientes:

1. Los procesos de la industria cementera permiten la utilización de una amplia gama de residuos como aporte de materias primas y combustibles gracias a:
  - Un rendimiento en el aprovechamiento energético próximo al 100%.
  - A las condiciones de trabajo del horno:
    - Una atmósfera oxidante: exceso de oxígeno del 2-3%
    - Altas temperaturas: superiores a 1.450°C para los materiales y a 2.000°C para la llama.
    - Unos largos tiempos de residencia (de 4 a 6 segundos) que aseguran la completa destrucción del residuo.
    - Una auto-limpieza del flujo gaseoso a su paso por el medio alcalino formado por la cal, constituyente básico de la industria del cemento.
    - Ausencia de residuos en el proceso, gracias a la incorporación total de las cenizas en los productos finales.
    - Buen comportamiento ambiental, frente a los resultados de las emisiones.
2. Existe una gran sinergia entre la industria del cemento y la gestión de residuos:
  - Valorización de la fracción orgánica de los residuos como combustible alternativo: es el caso de disolventes, pinturas, grasas, aceites, hidrocarburos, neumáticos, serrines, textiles, plásticos, lodos de depuradora, resinas, etc.
  - Reciclaje de la fracción mineral de los residuos como materia prima en la producción del clínker y del cemento:

- Formulación del crudo para la obtención de clínker: tierras contaminadas con elevados contenidos de materiales calizos, escoria de fundición, piritas, tierras de diatomeas, lodos de papelera, residuos de demolición como arenas y hormigones .
  - Adición de subproductos al clínker para obtención del cemento: puzolanas, cenizas volantes de centrales térmicas, calizas, yesos, humos de sílice etc.
3. La utilización de residuos en la industria cementera responde a una valorización de alto rendimiento:
- A pesar de que ciertas reglamentaciones tienden a fijar un poder calorífico mínimo (1.100-1.500 Kcal./Kg.) como límite para considerar la valorización, este aporte energético, no puede generalizarse, ya que depende de las condiciones particulares de cada proceso industrial: en algunos procesos de lecho fluidificado puede recuperarse energía a partir de las 500-600 Kcal./Kg.
  - En la cementera, los residuos no sólo aportan su contenido energético sino también un aporte material, como materias primas necesarias en la fabricación del cemento. Bajo este punto de vista de aprovechamiento combinado de energía y materia, se puede determinar si los desechos son realmente valorizados.
  - Cada residuo se puede dividir en dos fracciones: la fracción orgánica y la mineral o inorgánica.
    - Existe reciclaje material si la fracción mineral del residuo contiene al menos un 80% de los principales constituyentes del cemento: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>.
    - Se consigue la valorización energética si la fracción orgánica del residuo puede, de manera autotérmica y en las condiciones de proceso de la cementera, alcanzar una temperatura de combustión suficiente para transferir las calorías desde la zona donde se producirá la combustión del residuo, hasta la materia en curso de clinkerización.
4. La valorización de residuos en cementera, tiene un impacto ambiental menor que la eliminación por incineración debido a los siguientes motivos:
- Mediante un control estricto de la calidad de los residuos utilizados, el impacto sobre las emisiones asociado a la valorización es prácticamente nulo, de igual manera que las propiedades y calidad del cemento final no se ven modificadas.
  - Para garantizar la ausencia de impacto ambiental negativo, la industria del cemento se ha tenido que comprometer al cumplimiento de estrictos controles analíticos de los residuos, así como estrictas normas de almacenamiento y manipulación de los mismos.
5. La valorización de residuos en cementera, presenta grandes ventajas ecológicas y económicas. En efecto, la valorización permite a los industriales tratar sus residuos en condiciones económicas más ventajosas que la incineración; esta reducción de costes es muy importante para garantizar la competitividad de las empresas. Habitualmente los procesos de incineración son más costosos.

Los combustibles alternativos susceptibles de valorización en la industria cementera, pueden presentarse en forma líquida, pastosa o sólida.

Previamente a su alimentación deben ser sometidos a unos pretratamientos de homogeneización y mezcla en las llamadas plataformas de preparación de combustibles derivados de residuos (CDR's) o en centros de homogeneización y transferencia. Estas plataformas tienen como misión la obtención de un combustible homogéneo, que cumpla con las especificaciones físico-químicas requeridas, por el proceso industrial donde va a ser valorizado.

La importancia de la homogeneidad del combustible preparado es doble:

- Garantizar un aporte energético regular al horno de valorización, para que se puedan alcanzar unas condiciones de perfil constante de temperatura que garantice el correcto desarrollo de la producción industrial y asegure la completa combustión del residuo.
- Mejorar y garantizar el control de las emisiones evitando que, como consecuencia de la falta de homogeneidad en el combustible, se formen picos de emisiones que puedan superar los límites legales establecidos.

## 2. VALORIZACIÓN DE RESIDUOS. DEFINICIÓN Y FUNDAMENTOS LEGALES

La valorización de residuos es un concepto que se define de manera precisa en la Ley 10/1998 de 21 de abril de Residuos como “Todo procedimiento que permita el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan causar perjuicios al medio ambiente”.

La Decisión 96/350/CE de la Comisión de 24 de mayo y la Orden MAM/304/2002 de 8 de febrero, siguiendo lo dispuesto en la Directiva 75/442/CEE y en la Ley 10/1998, respectivamente, definen claramente lo que son operaciones de eliminación y de valorización de residuos.

Por lo que se refiere al aprovechamiento de residuos en cementera, según la citada orden, son de aplicación los epígrafes incluidos en la parte B (OPERACIONES DE VALORIZACIÓN) del anexo 1 que a continuación se relacionan:

- R1 “Utilización principal como combustible o como otro medio de generar energía”, que se aplica al empleo de residuos combustibles en cementera.
- R5 “Reciclado o recuperación de otras materias inorgánicas”, así se califica la utilización de subproductos y residuos minerales en el proceso cementero.

Estas operaciones de valorización son netamente diferentes de las definidas en la parte A (OPERACIONES DE ELIMINACIÓN) del mismo anexo entre las que se incluye la “incineración en tierra” denotada con el código D 10.

Puede concluirse diciendo que el aprovechamiento de residuos inorgánicos como materias primas para la fabricación del clínker o como adiciones para la formulación del cemento es una operación de reciclado y por tanto de valorización. De igual manera, el empleo de residuos con poder calorífico como combustibles alternativos en cementera es una operación de recuperación energética y, por tanto, de valorización de residuos, y nada tiene que ver con la incineración, que es una operación de eliminación.

## 3. REQUISITOS ADMINISTRATIVOS Y AMBIENTALES DE LA VALORIZACIÓN EN CEMENTERA.

La valorización de residuos en cementera, como cualquier otra modalidad de gestión de residuos, está sujeta a autorización administrativa del órgano ambiental, según establece la Ley 10/1998 de residuos. El empleo de residuos en cementera sin el correspondiente permiso de gestor es pues una actividad irregular.

Por lo que respecta a la valorización energética de residuos combustibles en cementera es de aplicación la Directiva 2000/76/CE de Incineración de Residuos de 28 de diciembre que fue incorporada al ordenamiento interno mediante el Real Decreto 653/2003 de 30 de mayo y para aquellas partes que aún no están en vigor le aplica el RD 1217/1997 sobre incineración de residuos peligrosos.

El empleo de residuos en cementera implica una serie de actuaciones nuevas en relación con las tradicionalmente realizadas en una cementera que no lleve a cabo actividades de gestión de residuos, con el fin de garantizar que la gestión se realiza con la mayor seguridad para las personas y el medio ambiente. Entre ellas están el análisis de todos los residuos a la recepción de los mismos, para lo que es necesario disponer de laboratorios al efecto, controles adicionales de emisiones requeridos por los permisos, mediante equipos de control de proceso de medición en continuo y campañas de medición por entidades acreditadas por la administración ambiental.

El empleo de residuos en una cementera implica automáticamente unos límites de operación más estrictos y unos controles más exhaustivos. Adicionalmente, mejora la información de la empresa con su entorno y se produce una mayor participación e involucración de las partes interesadas.

## 4. LA CONTRIBUCIÓN DE LAS CEMENTERAS A LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS

El proceso cementero tiene la posibilidad de reducir el consumo de recursos naturales mediante el empleo de determinados tipos de subproductos industriales y residuos como combustibles alternativos y materias primas de sustitución.

La utilización de residuos en cementera ha de cumplir con determinadas condiciones: aportar ventajas ambientales, respetar la calidad del clínker y del cemento, respetar los límites de emisión y estar autorizada por el órgano ambiental competente.

El empleo de residuos como combustibles se produce en el horno de fabricación de clínker y exige la compatibilidad de los mismos con el proceso y unos controles de recepción exhaustivos para garantizar que sus características corresponden con los límites de aceptación fijados en la autorización medioambiental. Ejemplos de esta práctica son la utilización de aceites usados de automoción, disolventes gastados, neumáticos fuera de uso, plásticos, harinas cárnicas, grasas animales o lodos secos de aguas residuales.

La utilización de un material residual como sustituto de minerales naturales requiere que su composición sea similar a la de alguno de éstos y que su contenido en elementos trazas sea inferior a los límites fijados por el proceso y las autorizaciones.

La industria cementera puede usar grandes cantidades de sustancias residuales con propiedades hidráulicas como adiciones al cemento, reduciendo las necesidades de clínker y por tanto las emisiones inherentes a su fabricación. Las cenizas volantes de central térmica de carbón o las escorias granuladas de horno alto son ejemplos de esta aplicación. También puede usarse como adición el sulfato cálcico procedente de los sistemas de desulfuración de gases.

Adicionalmente, el proceso cementero puede quemar residuos de bajo poder calorífico de base acuosa que tienen un efecto ambiental positivo al contribuir al enfriamiento de la llama, y en consecuencia, a la reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ . Líquidos de limpieza de tanques de hidrocarburos o aguas madres de procesos industriales son ejemplos de esta utilización.

## 5. RESIDUOS UTILIZADOS COMO COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

Existe una gran variedad de combustibles que pueden ser utilizados en el proceso de producción de cemento, aunque históricamente ha sido el carbón el más empleado para la alimentación de los hornos de clínker, en la actualidad se aprecia un aumento del consumo del coque de petróleo y de los combustibles alternativos o de sustitución.

Los combustibles alternativos pueden alimentarse al horno en estado líquido, pastoso o sólido. Dicho estado puede corresponder al estado natural del residuo, o al conseguido como resultado de los tratamientos físico-químicos realizados en las plataformas de preparación de combustibles derivados de residuos.

### 5.1. PLATAFORMAS DE PREPARACIÓN DE COMBUSTIBLES

Prácticamente todos los combustibles alternativos derivados de residuos vistos en los apartados anteriores, necesitan de algún tratamiento físico-químico antes de ser alimentados al horno de valorización.

Con estos pre-tratamientos, se busca conseguir:

- Un combustible homogéneo que permita mantener un perfil de temperatura estable en el horno.
- Una mayor manejabilidad del residuo que permita una dosificación regular hasta el horno.
- Una garantía en el control de emisiones, evitándose, que una falta de homogeneidad del combustible, pueda producir picos de emisiones que puedan superar los límites legales permitidos.

Estos pre-tratamientos podrían realizarse dentro de la propia industria cementera, pero en la práctica se realizan en instalaciones externas especializadas en la gestión de residuos. En efecto, no hay que olvidar que la actividad principal de la cementera es producir cemento de la mayor calidad posible y al menor coste, y no la de actuar como empresa de servicio en la gestión de residuos.

En este sentido parece lógico que se dejen las tareas de captación, recogida, identificación, clasificación y preparación de los residuos con destino a los hornos de cementera a los expertos en gestión de residuos, con lo cual surge una figura intermedia que es la de las plantas de acondicionamiento de residuos cuyas principales labores son:

- Gestionar adecuadamente una serie de residuos.

- Recolección, identificación y almacenamiento de los residuos aptos para ser tratados en las cementeras.
- Elaboración de una mezcla de residuos susceptible de utilizarse como combustible alternativo, con un poder calorífico suficiente para ser utilizado como sustituto de combustibles tradicionales.
- Elaboración de partidas personalizadas para cada horno, de acuerdo con sus características concretas, de la depuración de gases disponible y de la autorización con que cuente la cementera.

## 6. VENTAJAS DE LA VALORIZACIÓN EN CEMENTERA

La valorización de residuos en cementera constituye un servicio de gestión de residuos, especialmente valioso en nuestro país por la carencia de instalaciones suficientes de tratamiento. Adicionalmente, en función de la naturaleza del residuo empleado y de su aplicación, existen ventajas específicas adicionales.

La utilización de residuos o subproductos minerales como materias primas mejora el comportamiento medioambiental del proceso cementero al disminuir las necesidades de recursos naturales y la explotación de las canteras, que constituyen uno de los principales impactos ambientales de la fabricación de cemento.

El empleo de residuos minerales como adiciones al cemento reduce la necesidad de clínker para formular el cemento y consecuentemente el empleo de combustibles y las emisiones de CO<sub>2</sub>, principal responsable del efecto invernadero.

La combustión de residuos en lugar de combustibles fósiles tiene una doble ventaja ambiental. Reduce el empleo de recursos naturales no renovables y disminuye las emisiones globales de gases de efecto invernadero de otros tratamientos opcionales.

- CO<sub>2</sub> de las incineradoras, si fuese esta la opción elegida.
- CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> caso de optarse por el vertedero.

La combustión de residuos en el horno de fabricación de clínker garantiza la destrucción de los compuestos orgánicos peligrosos y no peligrosos, en base a la alta temperatura de la llama y al elevado tiempo de residencia de los gases a temperatura elevada. Además, es un procedimiento limpio que no genera otros residuos durante el proceso de tratamiento, ya que las cenizas de combustión se incorporan al clínker en el proceso de fabricación de éste al igual que lo hacen las cenizas de los combustibles fósiles habituales.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

[1] GROUPE DE TRAVAIL NOUVEAUX COMBUSTIBLES DANS L'INDUSTRIE CIMENTIÈRE. *Bases de la valorisation des combustibles de substitution en cimenterie*. Erns Basler & Partner AG, 1995.

[2] TNO. *The Materials and Energy Potential Method for the quantitative distinction between Valorization and Elimination in the Cement Industry*. 30 de octubre de 1996.

[3] RODA MARTÍNEZ, JOSÉ; Urcelay Gordobil, Carlos. *Utilización de neumáticos troceados como combustible en un horno de clínker*. Cemento-Hormigón, abril 1998, nº 783 (394-400).

[4] BONTOUX, LAURENT. *The incineration of wastes in Europe: issues and perspectives*. IPTS, marzo 1999.

[5] IDAE. *El uso de residuos industriales como combustibles alternativos en la industria del cemento*, febrero 2000. DIS-1289-97-ES.

[6] CLUB ESPAÑOL DE RESIDUOS. *La contribución de la industria del cemento a la gestión de residuos en Europa*. 2001.

[7] Sentencia del Tribunal de Justicia de Luxemburgo de 13 de febrero de 2003 en el asunto C-228/00 contra la República Federal de Alemania.

[8] DELTOUR, BERNARD. *¿Incineración o valorización energética?*. Intec Urbe nº 79 2003 (6-7).

[9] OBRIST, ALBERT. *Combustible alternatifs dans l'industrie cimentiere*. PT96/14157/F.



## EVOLUCIÓN DE LA NORMATIVA EN LA UTILIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES COMO ADICIÓN AL CEMENTO

Miguel Ángel Sanjuán Barbudo  
IECA, C/ José Abascal, 53 – 1º • 28003 Madrid

### 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, se reconoce unánimemente la elevada durabilidad de los cementos con adiciones puzolánicas. Por tanto, los cementos con adiciones de cenizas volantes silíceas (V), puzolanas naturales (P), escorias de horno alto (S) y humo de sílice (D) son muy recomendables para obras marítimas, cimentaciones en suelos yesíferos, estructuras de hormigón armado en zonas de cierta agresividad química, etc. Sin embargo, hace cincuenta años, los cementos que más se producían y utilizaban eran los cementos Pórtland sin adición. La evolución de los estudios de nuevas adiciones ha ido en paralelo con la utilización, cada vez mayor, de adiciones en los cementos Pórtland comunes.

### 2. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LA INCORPORACIÓN DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES EN LAS NORMAS DE CEMENTOS ESPAÑOLAS

Hace 30 años, la norma UNE 80-301-85 “Cementos. Definiciones, clasificación y especificaciones”, incluía la utilización de las puzolanas artificiales siguientes: cenizas volantes, humo de sílice, arcillas activadas térmicamente y algunas escorias metalúrgicas, como por ejemplo, las escorias de la metalurgia del cobre, cinc y plomo y las ferroaleaciones, siempre y cuando su contenido de sílice reactiva no fuera inferior del 25%, cumplieran con el ensayo de puzolanidad y no contuvieran sustancias nocivas.

La UNE 80-300-92 “Recomendaciones para el uso de los cementos” también citaba como “otras puzolanas artificiales” a las escorias de la metalurgia del níquel, la cascarilla de arroz tostada, etc. Estos materiales se podían emplear en una proporción no superior al 40% en masa (cementos puzolánicos - tipo IV de la UNE 80-301-85 y UNE 80-301-88 “Cementos. Definiciones, clasificación y especificaciones”). La posibilidad de emplear puzolanas artificiales se comenzó a regular en España en el año 1975 mediante el “pliego de prescripciones técnicas generales para la recepción de cementos”, RC-75. Las designaciones utilizadas eran: PUZ-I-250, PUZ-I-350 y PUZ-I-450. Sin embargo, en la UNE 80301:1996, desaparecían por completo las puzolanas artificiales que no fueran las cenizas volantes (V) o el humo de sílice (D) [1, 2].

### 3. NORMALIZACIÓN EUROPEA DE LOS CEMENTOS DE ADICIÓN

El siglo XXI se estrenó con un cambio fundamental en la normalización española de los cementos comunes; se anuló la norma española, UNE 80301:1996, y se adoptó la norma europea, UNE-EN 197-1:2.000. El número de cementos de adición aumentó con la norma de especificaciones de cementos europea UNE-EN 197-1:2.000 en comparación con la UNE 80301:1996 (Tabla 1). La norma europea EN 197-1:2.000 aprobada en junio de 2000 y traducida y publicada por AENOR como UNE-EN 197-1:2.000 incorporó 4 nuevos tipos de adiciones; es decir, de los 5 tipos de adiciones de la UNE 80301:1996 (V: ceniza volante silícea; P: puzolana natural; S: escoria de horno alto; D: humo de sílice y L: caliza) se pasó a los 9 tipos de la UNE-EN 197-1:2.000. Las nuevas adiciones son la ceniza volante calcárea, W, la puzolana natural tratada térmicamente, Q, la caliza de bajo contenido de carbono orgánico total, LL (TOC <0,2%) y los esquistos calcinados, T. Este hecho, junto con la incorporación de los subtipos de cementos CEM II/B-L y CEM III/C supuso el paso de los 16 cementos de la UNE 80301:1996 a los 27 de la UNE-EN 197-1:2.000. En la primera década del siglo XXI, en la Unión Europea, el 25% en peso medio de cemento, aproximadamente, correspondía a las adiciones y a los reguladores del fraguado del clínker pudiendo ser naturales o provenir de subproductos de procesos industriales.

La norma europea UNE-EN 197-1:2011, recogida en la reglamentación vigente [3, 4], no añadió ninguna nueva adición ni ningún nuevo tipo de cemento (Tabla 2). El borrador de la revisión de dicha norma incluye un nuevo tipo de cemento CEM VI “cementos compuestos” con dos subtipos y 6 nuevos subtipos de cementos Pórtland compuestos designados como CEM II/C-M, con un contenido de adiciones más elevado que los CEM II/A y CEM II/B (Tabla 3). Todos estos nuevos cementos deben contener caliza en una proporción del 6 al 20% y, además, escoria de horno alto (S) o ceniza volante silícea (V) o puzolana

UNE-EN 197-1:2000	
UNE 80301:1996	
V	Ceniza volante sílicea
P	Puzolana natural
L	Caliza de TOC inferior a un 0,5%
D	Humo de sílice
S	Escoria de horno alto
W	Ceniza volante calcárea
Q	Puzolana natural tratada térmicamente
LL	Caliza de TOC inferior a un 0,2%
T	Esquistos calcinados

Tabla 1: Componentes adicionales al clínker en el cemento Pórtland.

natural (P) en distintas proporciones que van del 16 al 44% en los CEM II/C-M al 31-59% en los CEM VI. Con esta ampliación se pasaría a 35 productos en la familia de los cementos comunes.

La Figura 1 muestra dos diagramas ternarios K-S-L/LL y K-P/V-L/LL en los que se han representado los nuevos cementos, ya mencionados, en el contexto general de los cementos previamente normalizados.

Tipos principales	Designación de los 27 productos (tipos de cementos comunes)	Composición (proporción en masa <sup>1)</sup> )											Componente minoritario adicional		
		Componentes principales										Componente minoritario adicional			
		Clínker K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D <sup>2)</sup>	Puzolana		Ceniza volante		Esquistos calcinados T	Caliza					
Natural P	Natural calcinada Q				Sílicea V	Calcárea W	L	LL							
CEM I	Cemento portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento portland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento portland con humo de sílice	CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Cemento portland con puzolana	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento portland con ceniza volante	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento portland con caliza	CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento portland con esquistos calcinados	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento portland compuesto	CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5	
	CEM III	Cemento con escorias de horno alto	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
			CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5	
CEM II/B-L		65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5		
CEM IV	Cemento puzolánico	CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5		
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5		
CEM V	Cemento compuesto	CEM II/A-M	80-94	←-----6-20-----→								0-5			
		CEM II/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		

1) Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios adicionales (núcleo de cemento).

2) El porcentaje de humo de sílice está limitado al 10%.

3) En cementos portland compuestos CEM II/A-M y CEM II/B-M, en cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B los componentes principales además del clínker deben ser declarados en la designación del cemento (véase apartado 2.13).

Tabla 2: Los 27 productos de la familia de cementos comunes de la norma europea UNE-EN 197-1:2011.

Tipo de cemento	Designación	Constituyentes principales									Constituyente adicional minoritario	
		K	S	D	Puzolana natural		Ceniza volante		T	L		LL
					P	Q	V	W				
Cemento Portland compuesto	CEM II/C-M (S-L)	50-64	16-44	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	CEM II/C-M (S-LL)		16-44	-	-	-	-	-	-	-	6-20	
	CEM II/C-M (P-L)		-	-	16-44	-	-	-	-	-	6-20	
	CEM II/C-M (P-LL)		-	-	16-44	-	-	-	-	-	6-20	
	CEM II/C-M (V-L)		-	-	-	-	16-44	-	-	-	6-20	
	CEM II/C-M (V-LL)		-	-	-	-	16-44	-	-	-	6-20	
Cemento compuesto	CEM VI (S-L)	35-49	31-59	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	CEM VI (S-LL)		-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	

Tabla 3: Nuevos cementos del borrador de la revisión de la UNE-EN 197-1:2011 (DRAFT prEN 197-1 rev. Junio, 2014).

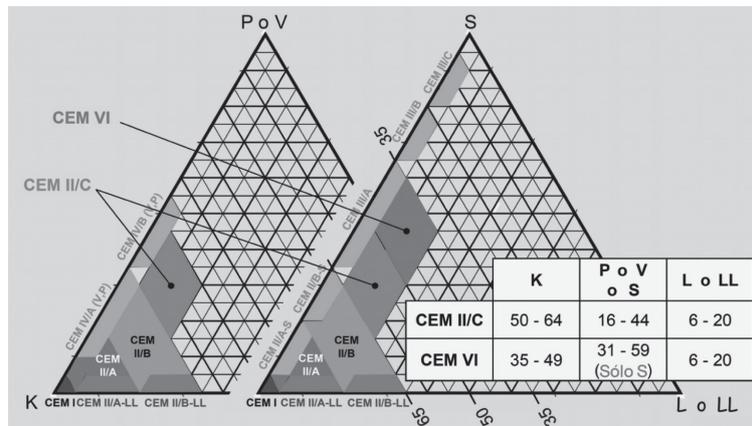


Figura 1: Diagramas ternarios K-S-L/LL y K-P/V-L/LL en los que se han representado los nuevos cementos.

#### 4. SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES EMPLEADOS COMO ADICIÓN DEL CEMENTO

Como adiciones en la molienda del cemento (Figuras 2 y 3), los materiales que pueden ser empleados (como adiciones al clínker) tienen características que mejoran algunas de sus propiedades, tales como la docilidad, la retención de agua, la durabilidad, la resistencia mecánica, la resistencia a los sulfatos, la resistencia al hielo-deshielo, etc. [5].

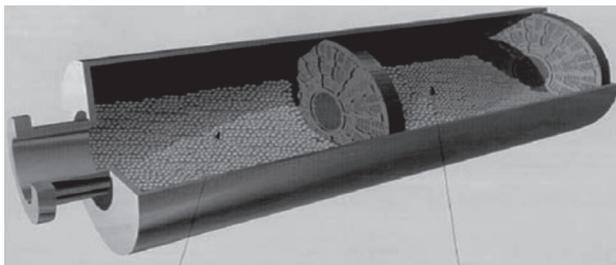


Figura 2: Molino de bolas.

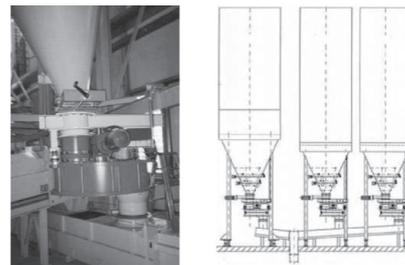


Figura 3: Silos de adiciones.

Los subproductos industriales más empleados como adición en los cementos españoles son la ceniza volante silíceica (V) y la escoria granulada de horno alto (S) (Figura 4). La Figura 5 muestra el descenso de los cementos sin adiciones CEM I en contraste con el crecimiento del consumo de cemento (2000-2005) [6]. En la Figura 6 se aprecia que de 1998 a 2008 se pasó de un 40% de CEM I sin adiciones al 20%.

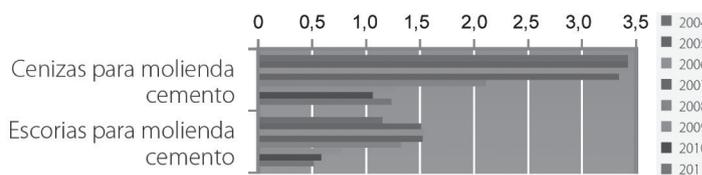


Figura 4: Reciclado de subproductos industriales empleados como constituyente principal del cemento Pórtland común en España de 2004 a 2011, en millones de toneladas.

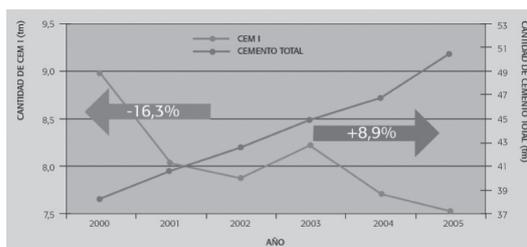


Figura 5: Cementos sin adiciones CEM I y consumo de cemento (2000 – 2005)

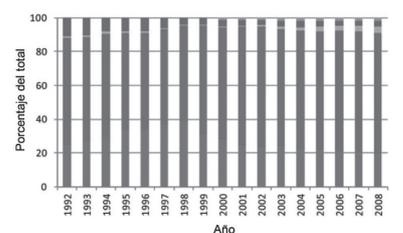


Figura 6: Tipos de cemento producidos en España del año 1992 al 2008.

#### 4.1 CENIZAS VOLANTES (V, W)

Las cenizas volantes son un polvo fino de color grisáceo debido al contenido de hierro (color pardo) y de los inquemados del carbón (negro). Según la ASTM C618–12a “*Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*”, se clasifican en: clase C (propiedades hidráulicas) y clase F (naturaleza puzolánica) (Figura 7). Se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas que son arrastradas por el flujo gaseoso de los hornos de las centrales térmicas de carbón pulverizado (Figura 8). Su pérdida por calcinación debe ser inferior al 9,0% en masa. Con pérdidas por calcinación del 4,0 % al 9,0 % se recomienda que cumplan unos ensayos de resistencia al hielo-deshielo y compatibilidad con los aditivos. Las cenizas volantes silíceas son esferas (cenosferas) ligeras e inertes (Figura 7) que pueden contener otras más pequeñas (pleurosferas). Su contenido aumenta con la finura y si son ricas en calcio son lisas y si son ricas en hierro son rugosas y vítreas.

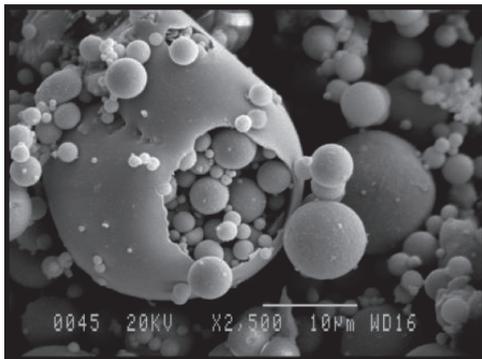


Figura 7: Cenizas volantes.



Figura 8: Centrales termoeléctricas de carbón españolas.

#### 4.2 ESCORIA GRANULADA DE HORNO ALTO (S)

La escoria granulada de horno alto se obtiene por el enfriamiento rápido de una escoria fundida, obtenida por la fusión del mineral de hierro en un horno alto que, cuando se activa de manera adecuada, posee propiedades hidráulicas. Está constituida por escoria vítrea (>2/3), la suma de óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO) y dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) debe ser superior a dos tercios de su masa y la relación en masa (CaO + MgO)/SiO<sub>2</sub> debe ser superior a 1,0.

#### 4.3 HUMO DE SÍLICE (D)

El humo de sílice se origina por la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos de arco eléctrico, para la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicio, y consiste en partículas esféricas muy finas conteniendo al menos un 85% en masa de dióxido de silicio amorfo. El humo de sílice se emplea frecuentemente en los hormigones de alta resistencia (HAR) y en los hormigones de elevadas prestaciones (HAP) debido a que contribuye a la redistribución del tamaño de los poros del hormigón y a reducir la interfase árido-pasta y acero-pasta con lo que se consigue un material más compacto e impermeable. Todo ello hace que estos hormigones sean muy durables [7].

### 5. EL CEMENTO DE ADICIÓN EN EL CONTEXTO MEDIOAMBIENTAL ACTUAL. CONCEPTO DE ECONOMÍA CIRCULAR

El “índice de contribución de la estructura a la sostenibilidad” del Anejo 13º de la EHE-08 valora a una estructura más positivamente, entre otros factores, cuando se emplee i) cemento de adición (Figura 9); ii) cemento producido con valorización de residuos (combustibles alternativos) o iii) con materias primas que produzcan menos emisiones de CO<sub>2</sub>. Por tanto, el cemento elegido en la fase de proyecto tiene una gran importancia que, además, debe ser uno de los más recomendables para la aplicación proyectada.

Por otro lado, la economía circular es una filosofía de organización de sistemas inspirada en los seres vivos que persigue el cambio de una economía lineal (producir, usar y tirar) hacia un modelo circular, tal y como ocurre en la naturaleza (Figura 10).

### 6. NUEVAS ADICIONES PARA LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS

La necesidad de reciclar o reutilizar los residuos industriales junto con las buenas propiedades que se han encontrado en algunos cementos de adición, motivan la búsqueda de nuevas formas viables para aplicar algunos residuos industriales como adición activa del cemento.



Figura 9: Estructuras fabricadas con cementos de adición.



Figura 10: Concepto de economía circular.

En el IETcc se han realizado estudios prenormativos sobre escorias de la fabricación de ferroaleaciones de Si-Mn. Otros estudios sobre residuos industriales son los realizados sobre cenizas de fondo o cenicero de las centrales termoeléctricas de carbón que presentan una composición química similar a la de las cenizas volantes [8], y sobre lodos calcinados de la industria papelera que presentan una elevada actividad puzolánica debida a la transformación de la caolinita en metacaolín [9].

## 7. CONCLUSIÓN

La necesidad de aumentar la relación adición/cemento es evidente en el contexto ambiental actual. Por tanto, hay que prestar más atención a los estudios pre-normativos sobre nuevas adiciones provenientes de residuos industriales. Esto permitirá eliminar residuos que de otra forma irían a vertedero, emitir menos CO<sub>2</sub>, y conseguir cementos más durables frente a los ambientes agresivos.

## 8. REFERENCIAS

- [1] J. CALLEJA, Recomendaciones para la utilización de los cementos de las normas UNE 1996, Ed. IECA, Madrid, octubre, 1998.
- [2] M. A. SANJUÁN, J. CALLEJA, *De las normas de especificaciones de cementos de 1996 a las correspondientes de 2000 y 2001*, Cemento y Hormigón, 836 (2002) 20-27.
- [3] *Instrucción para la recepción de cementos RC-08*. Secretaría General Técnica. MINISTERIO PRESIDENCIA. Real Decreto 956/2008 de 06 de Junio. BOE 19 junio 2008, núm. 148, [pág. 27.794]; rect. BOE 11 septiembre 2008, núm. 220. Madrid, 2008.
- [4] *Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08)*. MINISTERIO PRESIDENCIA. Real Decreto 1247/2008, de 18 de julio, BOE 22 agosto 2008 .BOE núm. 203 [pág. 35.176]; Madrid, 2008.
- [5] H. F. V. TAYLOR, *Cement chemistry*, Ed. Thomas Telford, Londres, 1997.
- [6] M. A. SANJUÁN, *Evolución de los cementos de adición en España (años 2000-2005)*, en: M. SÁNCHEZ Y M. FRÍAS (Eds.), XVII CEMCO. S12: Reciclado de materiales en el sector de la construcción. IETcc (CSIC). Madrid, lunes 21 de mayo de 2007: 12,45-13,30 horas. ISBN-978-84-7292-363-8. pp. 39-49.
- [7] M. A. SANJUÁN, *Aplicaciones de la técnica de microscopía electrónica de electrones retrodispersados al estudio del cemento y del hormigón*, Cemento Hormigón, 811 (2000) 602-613.
- [8] C. ARGIZ, E. MENÉNDEZ, M. A. SANJUÁN, *Efecto de la adición de mezclas de ceniza volante y ceniza de fondo procedentes del carbón en la resistencia mecánica y porosidad de cementos Portland*, Materiales de Construcción, Vol. 63, 309 (2013) 49-64.
- [9] M. FRÍAS, M<sup>a</sup> I. SÁNCHEZ DE ROJAS, O. RODRÍGUEZ, R. GARCÍA, R. VIGIL, I. VEGAS. *Viabilidad científica y técnica de reciclar metacaolín activado de residuos de lodos de papel como material puzolánico*, Cemento y Hormigón, 893 (2006) 6-15.



## USO INTEGRAL DE RESIDUOS EN LA FABRICACIÓN DE NUEVOS CEMENTOS: PARTE 1

M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas y Moisés Frías.  
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC)

### INTRODUCCIÓN

La industrialización conlleva un aumento progresivo de generación de residuos. Este hecho ha provocado el desarrollo de nuevas políticas medioambientales, que establecen pautas para optimizar la gestión de los mismos. Estas políticas, en términos generales, tratan de: *Minimizar* (reducción de residuos, cambiando pautas en la producción industrial), *Valorizar* (reciclaje por medio de las técnicas existentes y la reutilización directa o indirecta del material -vía de las tres "R") y el *Tratamiento* (reducir la toxicidad del residuo, cuyo fin último es el vertedero).

La industria cementera ha sido pionera en la reutilización de residuos en la fabricación de cementos en muchas de sus etapas de producción. Una aplicación es como adiciones activas o "puzolanas", con cuyo uso se consigue disminuir el contenido de clínker en el cemento.

El término puzolana, que originalmente se restringía a designar una toba volcánica existente en la localidad de Pozzuoli, en las faldas del Vesubio, se emplea genéricamente para definir a los materiales que, si bien no son cementicios *per se*, contienen constituyentes que a temperatura ordinaria se combinan con la cal en presencia de agua para formar compuestos permanentemente insolubles y estables que se comportan como conglomerantes hidráulicos. El uso de puzolanas se conoce desde épocas antiguas y las obras realizadas con "cemento y morteros romanos" a base de puzolana y cal (citadas por Vitrubio y Plinio en sus escritos), han perdurado y han llegado hasta nuestros días como valiosos vestigios de la civilización romana.

El uso de materiales puzolánicos se justifica desde muy diferentes puntos de vista:

- *De orden económico*: Las puzolanas se añaden en la etapa final del proceso, es decir, se añaden en el molino de cemento y no pasan por el horno, no consumiendo.
- *De orden ecológico*: El menor consumo de combustibles en el horno da lugar a un volumen más reducido de gases de combustión y de emisiones de dióxido de carbono y de azufre, de óxidos de nitrógeno y, eventualmente, de monóxido de carbono a la atmósfera. Este hecho, no sólo favorece el cumplimiento del Tratado de Kyoto, sino que además está en la línea de las políticas medioambientales a nivel mundial, para luchar contra el cambio climático y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.
- *De orden técnico*: Las puzolanas, según su naturaleza, confieren a los cementos características especiales, particularmente desde la perspectiva de la durabilidad, entendida en este caso como resistencia química a ataques por agentes agresivos externos, de morteros y hormigones. Esto es así, ya que las adiciones puzolánicas ejercen en la pasta de cemento una acción química, en virtud de la cual la cal de hidrólisis de los silicatos cálcicos del clínker, portlandita, se combina con los componentes ácidos activos del material puzolánico, sílice y alúmina, para dar silicatos y aluminatos cálcicos hidratados, lo que provoca un incremento de productos hidratados, con efectos positivos.

También, Taylor [1] señala que la incorporación de adiciones activas al cemento Pórtland mejoran las prestaciones de las matrices resultantes. Esta mejora se debe al efecto filler, cuyas partículas actúan como puntos de formación de las fases hidratadas del cemento Pórtland, y al efecto puzolánico, el cual hace que las fases formadas durante la reacción puzolánica rellene los huecos dejados por el exceso de agua, produciendo modificaciones importantes en la estructura porosa; así como en la distribución de los tamaños de poro.

Por estos motivos, los materiales puzolánicos son utilizados a nivel mundial y recogidos en las normativas correspondientes, como es el caso de la norma Europea ENV 197-1 [2] utilizada en España.

Sin embargo, existe una disminución creciente de la disponibilidad de estas puzolanas tradicionales, debido a menor explotación y extensión de canteras, así como una menor tendencia a abrir otras nuevas, motivadas principalmente para minimizar el deterioro paisajístico y ambiental. Por este motivo, resulta decisiva la búsqueda de nuevos materiales puzolánicos alternativos, que además contribuyan a promover la fabricación de cementos más eco-eficientes.

## CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES PUZOLÁNICOS

El término puzolana se utilizar para designar materiales distintos, pero con una misma aptitud para reaccionar con la cal. Sin embargo, hacer una clasificación precisa y única de las puzolanas no es fácil, ya que con este término se abarcan materiales de diversos orígenes y composiciones, tanto química como mineralógica. Por lo tanto, en la bibliografía se pueden encontrar distintas clasificaciones, como la realizada por los profesores Calleja [3] y Soria [4]. Sin embargo, todas ellas coinciden en dividir las puzolanas como naturales y artificiales. Las primeras no requieren, en su empleo, tratamientos que provoquen modificaciones químicas y mineralógicas importantes, es decir son activas por sí mismas. Las segundas resultan de la transformación química y/o estructural de materiales que, originalmente, no tenían capacidad puzolánica. En este último grupo están aquellos materiales que, si bien contienen componentes “a priori” puzolánicos, necesitan de un tratamiento térmico de activación; aquí se encuadrarían las puzolanas naturales calcinadas, como es el caso del metacaolín y los esquistos calcinados.

También, en este apartado están recogidos residuos industriales como cenizas volantes (CV), escorias de diversas procedencias y humo de sílice (HS). Las cenizas volantes son residuos que se generan en las centrales termoeléctricas que utilizan carbón como combustible. Dependiendo del tipo de carbón se obtienen cenizas volantes de bajo y alto contenido en cal, así hullas y antracitas proporcionan cenizas de bajo/medio contenido en cal, mientras que con lignitos las cenizas son de alto contenido en cal, lo que hace que presenten propiedades puzolánicas y/o hidráulicas, al igual que las escorias granuladas de horno alto, procedente de la fusión del mineral hierro. En la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicio se obtiene humo de sílice, que presenta altos porcentajes de sílice (>85%) y una elevada finura (superficie específica BET superior a 15 m<sup>2</sup>/g).

## ACTIVIDAD PUZOLÁNICA

La composición química de las puzolanas no difiere sustancialmente de unas puzolanas a otras. Todas presentan un fuerte carácter ácido, con predominio de sílice y alúmina, y también óxido de hierro, cuya suma suele ser superior al 70%, aunque en algunos materiales la sílice puede suponer cerca del 90%. En cuanto a su composición mineralógica, ésta varía sustancialmente, y es determinante en la actividad del material [5].

El concepto de “actividad puzolánica” se aplica a aquellos materiales capaces de reaccionar con la cal y existen muchos métodos para evaluar esta propiedad desde diferentes aspectos químicos y mecánicos [6, 7, 8].

Los resultados, que a continuación se exponen, se han obtenido utilizando un método químico acelerado en sistemas puzolana/hidróxido cálcico, desarrollado en el IETcc, con el cual se puede establecer el comportamiento puzolánico de un material. Las puzolanas presentan, según su origen, variaciones significativas de fijación de cal con el tiempo. En la Figura 1 se recoge los valores de cal fijada (%), a distintas edades, de distintos materiales puzolánicos recogidos en la normativa vigente [2], como son puzolanas naturales (piedra pómez, tobas volcánicas y rocas opalinas entre otras), metacaolín, cenizas volantes y humo de sílice.

El humo de sílice presenta una actividad puzolánica elevada, aunque ésta se ve afectada por la forma de incorporación, ya que el humo de sílice puede estar en su estado original, compactado, densificado,

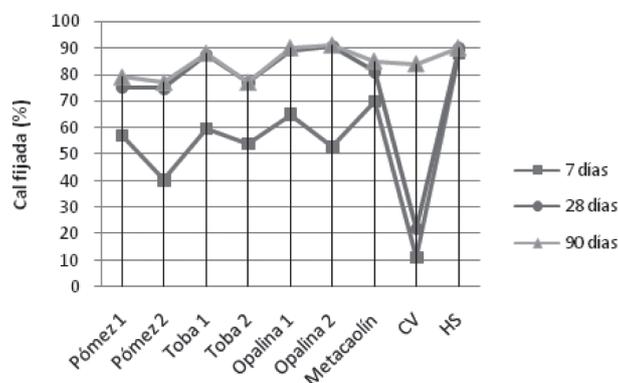


Figura 1: Actividad puzolánica. Materiales normalizados.

etc. [6]. También, la actividad de las rocas opalinas [9] y el metacaolín [10, 11] puede alcanzar valores similares al humo de sílice. Por el contrario, las cenizas volantes generalmente presentan una actividad puzolánica más lenta, no manifestando valores de fijación de cal significativos hasta edades superiores a los 28 días [9].

## NUEVOS MATERIALES PUZOLÁNICOS

Las investigaciones realizadas por el Grupo de Reciclado de materiales tienen como base la búsqueda de nuevos materiales puzolánicos, procedentes de residuos industriales y materiales de desecho, que puedan ser alternativa a los actualmente recogidos en norma. Estas nuevas puzolanas serían más respetuosas con el medioambiente, dando lugar a cementos más sostenibles y eco-eficientes.

Las investigaciones, que se vienen realizando desde hace más de dos décadas, han tenido como objetivo diferentes residuos, adecuando sus características a los requisitos aplicados a materiales puzolánicos. De este modo, en unos casos ha sido necesario llevar a cabo tareas de trituración y molienda, para conseguir la finura necesaria, y en otros tratamientos térmicos de activación, hasta lograr que los materiales investigados adquiriesen propiedades puzolánicas apropiadas.

Así, con la escoria de cobre [12], dado su finura original, fue preciso ajustar los tamaños de partícula para mejorar su actividad puzolánica. La escoria de cobre es un subproducto procedente de la metalurgia del cobre, donde el cobre metálico se obtiene a partir de concentrados de este mineral. La escoria de cobre, molida hasta una superficie específica BET de 0,68 m<sup>2</sup>/g, presenta una actividad puzolánica semejante a las cenizas volantes, pero muy inferior al humo de sílice, ya que la fijación de cal no es evidente hasta pasados los 28 días, aumentando considerablemente a los 90 días (Figura 2).

También, se han estudiado catalizadores gastados de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC). Estos productos se generan en las refinerías de petróleo, en el proceso de rotura de las cadenas hidrocarbonadas de elevado peso molecular, para obtener una mayor proporción de gasolinas. El estudio de actividad puzolánica (Figura 2) pone de relieve que este subproducto presenta una actividad puzolánica elevada, comparable al humo de sílice [13]. Además podría ser utilizado en la elaboración de cemento blanco, lo que representa un alto valor añadido.

Otros materiales que han sido ampliamente investigados son los desechos de arcilla cocida (cascote cerámico). Aunque en los últimos años, y debido a la crisis económica, la producción de materiales cerámicos se ha reducido drásticamente, el porcentaje de productos rechazados para la venta sigue siendo elevado, haciendo a este material atractivo para su utilización en el sector de la construcción. Sin olvidar los materiales cerámicos procedentes de Residuos de Construcción y Demolición (RCDs), que suponen el 54% de los 40 millones de toneladas anuales, que según datos del Plan Nacional de Residuos de la Construcción y Demolición se originan en España, que la actualidad están siendo investigados ampliamente por el Grupo de Investigación y que serán tratados especialmente en otros capítulos de este libro.

Los residuos cerámicos pueden ser considerados inertes, por tener un poder de contaminación bajo, sin embargo su principal inconveniente está en su vertido, que provoca un gran impacto visual y por tanto un deterioro medioambiental. Los productos cerámicos proceden de materiales naturales, que contienen una proporción elevada de minerales arcillosos, los cuales mediante un proceso de deshidratación, seguido de otro de cocción controlada a temperaturas entre 700°C y 1.000°C adquieren sus propiedades características de "arcilla cocida". Por lo tanto, el propio proceso de fabricación de los materiales cerámicos

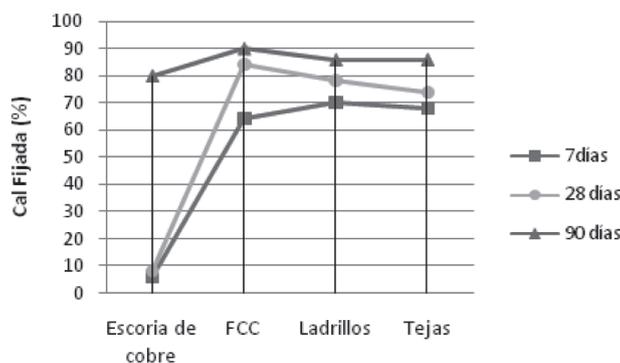


Figura 2: Actividad puzolánica. Nuevos materiales

lleva aparejado temperaturas de cocción elevadas, que pueden dar lugar a la activación de los minerales arcillosos, que adquirirían propiedades puzolánicas.

En distintos estudios realizados con este material, los autores han puesto de relieve que los desechos de arcilla cocida presentan propiedades puzolánicas, y que durante la reacción puzolánica se forman productos hidratados semejantes a los que se obtienen con otros materiales activos [14, 15]. También, se ha estudiado la influencia de la temperatura de obtención de los desechos. Cuando la temperatura de cocción no es la adecuada (material quemado o crudo) la composición química y mineralógica de los cascotes varía significativamente respecto al producto obtenido en condiciones óptimas de cocción. Sin embargo, la temperatura utilizada (alrededor de 900°C) es suficiente para provocar la activación de las arcillas, y hacer que los diferentes desechos adquieran propiedades puzolánicas [16]. En la Figura 2 se presentan los valores de fijación de cal en los ladrillos y tejas ensayados. Los resultados ponen de relieve que los desechos cerámicos presentan una actividad puzolánica semejante a otros materiales, como puzolanas naturales, metacaolín, FCC e incluso humo de sílice. La influencia de la incorporación del cascote cerámico en morteros, se estudia mediante ensayos mecánico-resistentes, morfológicos y microestructurales, en comparación con un mortero de cemento normalizado [17, 18, 19]. Los resultados obtenidos ponen de relieve el buen comportamiento de estos residuos. Además, se han realizado estudios sobre la viabilidad de utilizar desechos o cascotes cerámicos como materia prima en fábricas de tejas de hormigón, aprovechando sus propiedades puzolánicas, con excelentes resultados [20].

Los ensayos de durabilidad en pastas de cemento, incorporando residuos cerámicos también han dado resultados muy positivos. En la Figura 3 se recoge la relación entre resistencias a flexotracción y compresión (F/C), en pastas de cemento (a) y en pastas que contienen un 20% de material cerámico (b); la relación F/C presenta valores superiores cuando se utiliza material cerámico, lo que indica un mejor comportamiento frente a los medios agresivos [21].

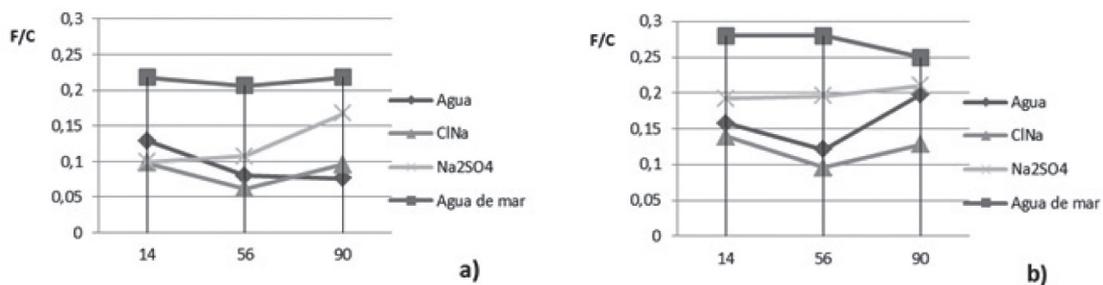


Figura 3: Ensayos de durabilidad. Relación Resistencia flexotracción/Resistencia compresión. a) Cemento portland. b) Cemento con 20% de material cerámico.

## CONCLUSIONES

Las ventajas que conlleva la utilización de materiales puzolánicos hacen que los cementos con adiciones sean los más utilizados a nivel mundial. Sin embargo, la insuficiencia o dificultad de utilizar las puzolanas que hasta ahora han sido tradicionales, abre nuevas vías de investigación dirigidas a la búsqueda de materiales puzolánicos alternativos, muchos de ellos procedentes de residuos y desechos industriales, que contribuyan a promover la fabricación de cementos más eco-eficientes.

Sin embargo, es necesaria la realización de estudios encaminados a conocer y optimizar las propiedades de los nuevos materiales, buscando aplicaciones concretas de uso y estableciendo los efectos positivos o negativos que pueden ocasionar en las prestaciones de los cementos, morteros y hormigones en los que se incorporen.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los diferentes Ministerios Españoles las financiaciones concedidas para la realización de los Proyectos de Investigación (AMB96-1095, BIA 2010- 21194-C03-01), que han dado lugar a los resultados expuestos.

## REFERENCIAS

[1] H. F. H. TAYLOR, *Cement Chemistry*, Second ed., Thomas Telford Services Ltd, London, 1997. Publishing

- [2] Norma UNE EN 197-1: 2011, *Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*.
- [3] J. CALLEJA, *Las Puzolanas*. Monografía nº. 281. Instituto Eduardo Torroja de Construcción y Cemento, (1968).
- [4] F. SORIA, *Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción*, Materiales de Construcción, 190-191 (1983), 69-84.
- [5] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, *Natural pozzolans in eco-efficient concrete*, in: E. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, V. M. John (Eds.), *Eco-efficient Concrete*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (UK), 83-104, 2013.
- [6] M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, *Artificial pozzolans in eco-efficient concrete*, in: E. PACHECO-TORGAL, S. JALALI, J. LABRINCHA, V.M. JOHN (Eds.), *Eco-efficient Concrete*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (UK), 105-122, 2013.
- [7] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, J. RIVERA, M. FRÍAS, *Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate*, Cement and Concrete Research, 29, (1999) 945-949.
- [8] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, N. GARCÍA, *The influence of different additions on Portland cement hydration heat*. Cement and Concrete Research, 23, N. 1, (1993), 46-54.
- [9] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, *The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars*. Cement and Concrete Research, 26, N. 2, (1996), 203-213.
- [10] M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, J. CABRERA, *The effect that the pozzolanic reaction of MK has on the heat evolution in MK-cement mortars*, Cement and Concrete Research, 30, 2, (2000), 209-216.
- [11] M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, *The effect of high temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60°C*, Cement and Concrete Research, 33, (2003), 643-649.
- [12] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, J. RIVERA, M. FRÍAS, *Use of recycled copper slag for blended cements*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83(3)(2008)209-217.
- [13] M. GARCÍA DE LOMAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, *Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 90, 2, (2007) 443-447.
- [14] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, J. RIVERA, M. J., ESCORIHUELA, F. MARÍN, *Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay*, Materiales de Construcción, 51, 261, (2001), 45-52.
- [15] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, F. MARÍN, M. FRÍAS, J. RIVERA, *Viability of utilization of waste materials from ceramic products in precast concretes*, Materiales de Construcción, 51, n. 263, (2001), 149-161.
- [16] J. RIVERA, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, *Properties of cement pastes containing calcined clay from waste ceramic tiles as pozzolana*, 7th CANMET/ACI Int. Conference on Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Madras, India, Supplementary paper, (2001), 357-370.
- [17] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, J. RIVERA, F. MARÍN, *Waste products from prefabricated ceramic materials as pozzolanic addition*, 11th International Congress on the Chemistry of Cement Durban, South Africa, II, (2003), 935-944.
- [18] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, F. MARÍN, J. RIVERA, M. FRÍAS, *Morphology and properties in blended cements with ceramic waste materials recycled as pozzolanic addition*, Journal of the American Ceramic Society, 89, 12, (2006), 3701-3705.
- [19] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, F. MARÍN, J. RIVERA, *Microstructure of concrete made with blends of fly ash cement and waste clay by backscattered electron*, 9th CANMET/ACI Inter. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Warsaw, Poland, Supplementary paper, (2007), 79-90.
- [20] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, F. MARÍN, M. FRÍAS, J. RIVERA, *Properties and performances of concrete tiles containing waste fired clay materials*, Journal of the American Ceramic Society, 90, 11, (2007), 3559-3565.
- [21] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, O. RODRÍGUEZ, J. RIVERA, *Durability of blended cement pastes containing ceramic waste as a pozzolanic addition*, Journal of the American Ceramic Society, 97,5, (2014), 1543-1551.



## USO INTEGRAL DE RESIDUOS EN LA FABRICACIÓN DE NUEVOS CEMENTOS: PARTE 2

Moisés Frías y M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas  
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC)

### INTRODUCCIÓN

Son bien conocidas las ventajas científicas, técnicas, económicas y medioambientales de la reutilización de los residuos industriales como materias primas para la fabricación de cementos y hormigones [1-6]. Estos residuos industriales están recogidos en las normativas e instrucciones vigentes [7-8], que para su uso en el sector de la construcción deben de cumplir una serie de requisitos químicos, físicos y mecánicos, y que, en el caso de hormigones estructurales (sólo se permite ceniza volante y humo de sílice), no contengan elementos perjudiciales en cantidades tales que afecten a la durabilidad del hormigón o causar fenómenos de corrosión de las armaduras.

Sin embargo, durante la última década hay una tendencia generalizada de buscar y valorar nuevos residuos alternativos a los tradicionalmente utilizados (ceniza volante, escoria de alto horno, humo de sílice, etc.) para la fabricación de futuros cementos eco-eficientes, con el objetivo de dar soluciones a las necesidades de una sociedad en un proceso de transformación continuo. En este contexto, la Estrategia Europa 2020 constituye una apuesta de futuro hacia modelos basados en una alta eficiencia de los recursos materiales y energéticos [9], en especial en la fabricación de nuevos cementos y hormigones que son los materiales más extendidos en la actividad constructiva.

La industria cementera contribuye a la liberación de gases con efecto invernadero en torno al 5-7% del CO<sub>2</sub> total, debido fundamentalmente al proceso de descarbonatación de la caliza utilizada como materia prima y a los combustibles fósiles utilizados (carbón y coque de petróleo). Este hecho provoca un efecto negativo en el desarrollo socio-económico de un país, debido a que en la mayoría de los casos (como en España), se tiene que recurrir a la compra de (derechos de emisión) importantes cantidades de CO<sub>2</sub> a terceros países con un coste adicional de entre 20-30 €/tn de CO<sub>2</sub>, con el objetivo de cumplir con el protocolo de Kyoto. Según la Comisión Europea de Acción por el Clima [10] pretende hacer de la UE una economía baja en carbono, competitiva y eficiente en los recursos, para lograr cumplir los objetivos climáticos y energéticos en 2020, y continuar trabajando para conseguir una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, etc.) de un 80-95% para el año 2050. De las diferentes estrategias que pueden afectar al sector cementero, resaltar el aprovechamiento al máximo de residuos industriales como adiciones activas, los cuales en la mayoría de los casos acaban en los vertederos (90% en Europa).

Los trabajos de investigación que se están llevando a cabo en los últimos años ponen de manifiesto una gran variedad de residuos y subproductos industriales, que por su origen se pueden agrupar en dos grandes líneas: Residuos industriales de origen inorgánico y residuos industriales de origen orgánico. En el presente trabajo se recogen las principales líneas de investigación llevados a cabo por el grupo de investigación "Reciclado de Materiales" perteneciente al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC) y cuyos coautores son los responsables de dicho grupo de investigación.

### FUTURAS PUZOLANAS DE NATURALEZA INORGÁNICA

En esta línea de trabajo las investigaciones se han centrado en diferentes residuos industriales procedentes de diferentes procesos industriales tales como: escorias de SiMn [11-13], escorias de Cu [14], catalizadores gastados FCC [15] y cenizas de cenicero (CC) procedentes de centrales termoeléctricas. Debido a la importancia e interés de las investigaciones llevadas, los resultados de las escorias de SiMn se presentaron en el SC3- AEN/CTN-80 y en el WG6 CEM/TC51 para su posible normalización futura. Todos estos residuos necesitan un proceso de trituración y molienda previo para conseguir una finura adecuada como material puzolánico. Normalmente, las puzolanas presentan finuras superiores a (4.000-5.000 cm<sup>2</sup>/g) a los del cemento Pórtland comercial. También, se investigan otros residuos inorgánicos que necesitan un proceso previo de activación para transformar estos residuos inertes basados en minerales pertenecientes a las familias de las micas, cloritas y arcillas en materiales con altas propiedades puzolánicas. Los estudios recaen principalmente en los residuos basados en caolinita por su transformación térmica en un producto amorfo basado en metacaolinita. Entre estos residuos inorgánicos se encuentran los estériles de carbón (EC) [16-17], residuos procedentes de la depuración de aguas potables (AP) [18-19], residuos de pizarra (Pi) [20], zeolitas (Ze)[21] y residuos de lodos papeleros [22-24], los cuales no se incluyen en la presente

comunicación por formar parte de otra presentación. Las composiciones químicas varían en función de la naturaleza del residuo, proceso industrial y en su caso de las temperaturas de activación. Como ejemplo se recoge en la Tabla 1 las composiciones químicas de estos residuos industriales analizados en su estado original (SiMn, ECu, FCC y CC) como las composiciones una vez activadas térmicamente durante 2 horas (EC a 600°C, AP a 600°C y Pi a 1.000°C).

### FUTURAS PUZOLANAS DE NATURALEZA ORGÁNICA

En la actualidad una de las líneas de investigación con mayor auge a nivel mundial, y sobre todo en países iberoamericanos, asiáticos y africanos, son los residuos agro-industriales que, debido al aumento progresivo de la humanidad (9.000 millones de habitantes en el 2050) se generan grandes volúmenes de residuos, los cuales son generalmente quemados y llevados a vertederos de una manera incontrolada con los consiguientes problemas medioambientales. Debido a su potencial calorífico algunos de ellos se están utilizando como combustible alternativo para obtener una energía más limpia y económica. Tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorio este tipo de residuos se transforman, bajo ciertas condiciones de temperatura y tiempo de retención, en cenizas con capacidad para reaccionar con la portlandita del cemento. Con la actual crisis mundial, uno de los objetivos de las investigaciones llevadas a cabo a escala de laboratorio es establecer las condiciones más óptimas de transformación de estos residuos inertes en materiales puzolánicos desde el punto de vista de ahorro económico y energético. Por lo general, estas condiciones de activación son inferiores (600-700°C) a las producidas en los procesos industriales de obtención de energía cuando los residuos son utilizados como combustible alternativo (800-900°C). Las investigaciones que se están llevando a cabo por nuestro grupo de investigación se basan en las cenizas obtenidas una vez activados térmicamente los residuos de cáscara de arroz (CA a 800°C proceso de cogeneración), caña de azúcar (CAZ a 800°C) [25], hoja de bambú (HB a 600°C) [26] y residuos de hierba de elefante (HE a 700°C) [27]. Este último residuo, es una planta de rápido crecimiento utilizada en Brasil en los procesos de cogeneración de energía. La ceniza fue tratada previamente para reducir los altos contenidos de K<sub>2</sub>O.

En la Tabla 1 se recoge las composiciones químicas de estas cenizas de residuos agroindustriales, mostrando claramente el alto contenido de SiO<sub>2</sub>, que en su mayoría de los casos es sílice reactiva, si se tiene en cuenta la forma de los espectros de DRX en la que se observa claramente el halo amorfo entre 15-35° 2θ y la presencia de trazas de compuestos cristalinos tales como cuarzo y micas. La Figura 1 es un ejemplo típico de la mineralogía obtenida de residuos de hojas de bambú activados térmicamente, donde se identifica trazas de cristobalita (Cr) y calcita (Ca).

Residuos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	PF
SiMn	42.6	12.2	1.0	25.2	4.2	0.36	2.2	9.9	0.36	0.1	-
E.Cu	30.1	4.0	60.0	0.6	0.8	0.2	0.7	-	-	0.3	-
FCC	42.1	51.3	0.4	0.0	1.0	0.4	0.2	-	-	0.0	4.1
CC	42.9	24.0	23.5	5.5	1.1	0.1	1.3	0.1	1.1	0.3	0.3
EC	43.7	21.4	5.6	0.9	0.8	0.1	0.2	0.1	1.0	1.0	25.2
AP	41.5	33.6	11.1	0.4	1.5	1.0	3.7	0.4	1.4	0.3	3.3
Pi	62.7	18.6	6.8	1.1	2.3	1.2	4.3	-	1.2	0.2	0.0
CA	86.1	0.3	0.2	1.4	0.5	0.3	2.6	-	-	0.3	6.8
CAZ	58.6	7.3	9.5	12.6	2.0	0.9	3.2	-	0.4	0.5	2.7
HB	78.7	1.0	0.5	7.8	1.9	0.1	3.8	-	0.1	1.0	3.8
HE	80.0	0.5	0.7	1.9	1.1	0.1	7.1	-	-	0.7	6.3

Tabla 1. Composición química (%) de los diferentes residuos analizados.

### VALORACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS RESIDUOS

Una de las características principales para que un residuo industrial actúe como puzolana en la fabricación de cementos es su capacidad de reaccionar con el hidróxido cálcico generado durante la reacción de hidratación. Una metodología rápida y económica para su valoración es mediante la aplicación de un método químico acelerado en un sistema puzolana/Ca(OH)<sub>2</sub>, desarrollado en el IETcc. En general y de acuerdo con los resultados recogidos en la Figura 2, se observa que todos los residuos analizados presentan una alta actividad puzolánica a los 90 días de reacción (85-95% de la cal fijada) comparable con el humo de sílice (90%); excepto para el SiMn y E. Cu cuyo comportamiento es más parecido a la ceniza volante (72%). La diferencia de actividades se encuentra en la velocidad de reacción puzolánica a corto

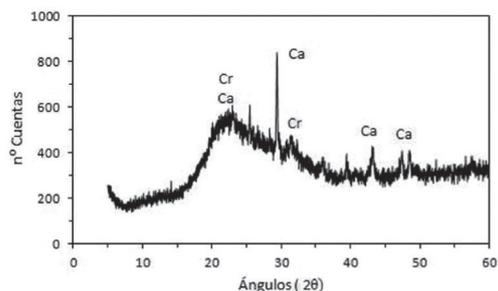


Figura 1. Espectro de DRX de la puzolana HB.

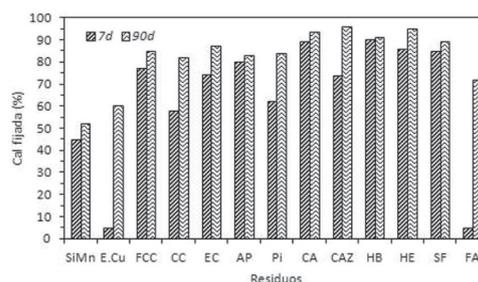


Figura 2. Evolución de la actividad puzolánica versus tiempo de reacción.

plazo, donde se detecta diferencias importantes en los valores de cal fijada. Así por ejemplo, la ceniza de HB reacciona rápidamente durante las primeras 24 horas de reacción, fijando un 80% de la cal disponible y un 50% a las 6 horas; mientras que en el lado opuesto se encuentra la E. Cu con solo un 5% a los 7 días. Una vez analizados los residuos secos una vez valorada la actividad puzolánica mediante diferentes técnicas instrumentales (DRX, SEM/EDX, TG/DTG, FT-IR, Micro-Raman, RMN) se identifican como fases hidratadas principales geles CSH en las puzolanas de naturaleza silíceas y una mezcla de fases en los que se pueden encontrar, entre otras, geles CSH, de aluminatos cálcicos (tipo  $C_2ASH_8$  y/o  $C_4AH_{13}$ ) para las puzolanas de naturaleza silico-aluminosas, estructuras LDH en presencia de carbonatos, etc (Figura 3).

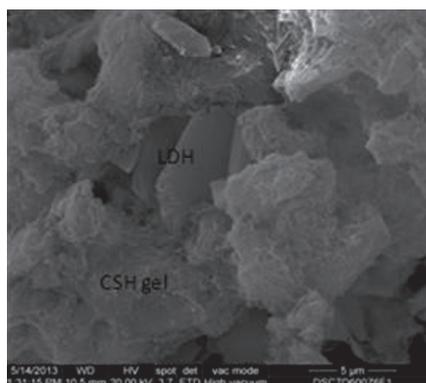


Figura 3. Morfologías por SEM de los geles CSH y estructuras LDH en sistemas EC/cal.

## COMPORTAMIENTO DE LA MATRICES DE CEMENTO MEZCLAS ELABORADAS CON LAS PUZOLANAS

La incorporación de cualquier puzolana modifica la microestructura y las propiedades de los cementos mezclas como resultado de transformar la portlandita, fase hidratada generada durante la hidratación del cemento Pórtland, constituyendo entre el 24-26% del total de las fases hidratadas formadas, en fases hidratadas con propiedades hidráulicas similares a las producidas durante la reacción de hidratación del cemento Pórtland (geles CSH, silico-aluminados cálcicos y aluminatos cálcicos hidratados), que en el caso de los geles CSH presentan una relación C/S  $\leq 1$  con puzolanas muy activas. Por otro lado, estos residuos por su naturaleza pueden presentar algunos elementos minoritarios (Zn, Pb, Ni, Cr, etc.), los cuales pueden influir positiva o negativamente en las propiedades físicas de los cementos mezclas, así como en las propiedades mecánicas y durabilidad. En este sentido, generalmente las puzolanas que precisan un proceso de activación previo a su utilización necesitan una mayor cantidad de agua para obtener una consistencia de agua normal tanto más cuanto mayor sea la relación puzolana/cemento. Una de las puzolanas con mayor demanda de agua corresponde a la pasta de cemento elaborada con un 20% de ceniza de bambú (HB), la cual necesita un incremento de agua del 46% con respecto al patrón. Con respecto a la determinación del principio de fraguado (PF) según la normativa vigente, se puede comentar que la incorporación de estos residuos puzolánicos, en porcentajes entre 10 y 20% de sustitución, producen un efecto retardador del PF, como caso extremo se encuentra la ceniza de caña de azúcar con un retraso del 50% en el PF cuando se incorpora un 20% de CAZ al cemento. En el lado opuesto, la incorporación de puzolanas FCC y estériles de carbón produce un efecto acelerador del PF entre el 20-24% con porcentajes del 20% en el cemento binario.

Todas estas modificaciones micro-estructurales, velocidad de reacción y comportamientos en las pastas adicionadas con puzolanas tienen un efecto directo en el comportamiento de las propiedades mecánicas. Así, si se toma como referencia la resistencia mecánica a compresión a 28 días de curado, de acuerdo a las especificaciones en la norma española 197-1 [7], se observa en la Tabla 2 la influencia de estas puzolanas en la resistencia a compresión, la cual varía sustancialmente en función de la naturaleza del residuo industrial y porcentaje de puzolana. Aunque las puzolanas no están en las mismas proporciones (10-30%), se puede observar el efecto de las puzolanas en las resistencias a compresión de los cementos mezcla. En todos los casos, las pérdidas de resistencias son inferiores al grado de sustitución y tanto menor cuanto mayor es la velocidad de la reacción puzolánica y tiempo de hidratación. En algunas de ellas (FCC, CA y CAZ) se observa claramente una ganancia de resistencias con respecto al patrón, mientras que el resto de las puzolanas muestran valores similares o ligeramente inferiores, excepto para el caso de la ECu. En algunas de estas puzolanas, se observa una ganancia de resistencia importante entre los 28 y 90 días de reacción [1].

Cementos	SiMn	ECu	FCC	CC	EC	AP	Pi	CA	CAZ	HB	HE
<b>Puzolana</b>	15%	30%	20%	20%	20%	15%	20%	10%	20%	20%	-
<b>RC 28d</b>	-11%	-30%	+1%	-8%	-3%	-13%	-10%	-6%	+12%	-2%	-
<b>RC 90d</b>	-3%	-20%	+2%	-7	-1%	-	-7%	+10%	+13%	-3%	-

Tabla 2. Pérdidas relativas de Rc a 28 y 90 días de curado.

## CONCLUSIONES

La reutilización de los residuos industriales como materias alternativas a las naturales utilizadas en la fabricación de cementos y hormigones está jugando un papel muy importante en el desarrollo socio-económico de un país, principalmente en la fabricación de cementos comerciales por sus efectos negativos en la liberación de gases con efecto invernadero.

El desarrollo de las sociedades genera tanto nuevos residuos industriales como mayores volúmenes que terminan en vertederos. Sin embargo, por sus características son aptos para su reutilización en el sector del cemento con importantes ventajas económicas, energéticas y medioambientales.

En la mayoría de los casos, los nuevos residuos industriales necesitan previamente un proceso térmico de activación para transformarlos en un producto con alto valor añadido. Por lo general, este proceso de transformación de los residuos basados en caolinita y agroindustriales se produce entre 600-700°C de temperatura y 2 horas de retención en la mufla; mientras que las cenizas obtenidas en procesos de cogeneración de energía las condiciones de temperatura de activación se incrementa hasta el intervalo 800-850°C.

Se ha demostrado que la incorporación de estas nuevas puzolanas modifica el comportamiento físico y mecánico en función de la naturaleza del residuo industrial y de velocidad de la reacción puzolánica, obteniéndose resistencias en morteros de cemento mezcla incluso superiores al mortero de referencia.

A pesar de estas investigaciones es necesario profundizar aún más en estos residuos industriales con el objetivo de establecer las bases científicas, técnicas, durables y medioambientales para dar respuesta a las necesidades de las sociedades actuales, principalmente en las sociedades en vía de desarrollo.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto Coordinado ref.: MAT2012-37005-CO3-01) y al proyecto i-LINK 0675 (CSIC-FAPESP) por su ayuda económica. También, el agradecimiento al Acuerdo Marco de Colaboración entre el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC-IETcc) y la Universidad de Sao Paulo (USP-FZEA) (ref:2013040043).

## BIBLIOGRAFÍA

[1] M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, *Artificial pozzolans in eco-efficient concrete*, in: E. PACHECO-TORGAL, S. JALALI, J. LABRINCHA, V. M. JOHN (Eds.), *Eco-efficient Concrete*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (UK), 105-122, 2013.

[2] H. F. H. TAYLOR, *Cement Chemistry*, Second ed., Thomas Telford Services Ltd, London, 1997. Publishing.

[3] R. SIDDIQUE, J. KLAUS, *Influence of Mk on the properties of mortar and Concrete: A review*, *Applied Clay Science*, 43(3-4)(2009) 392-400.

- [4] J. STARK, *Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis*, Cement and Concrete Research, 41(7)(2011) 666-678.
- [5] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, F. MARÍN, J. RIVERA, M. FRÍAS, *Morphology and properties in blended cements with ceramic wastes as a pozzolanic material*, Journal of the American Ceramic Society, 89(12) (2006)3701-3705.
- [6] M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, *Microstructural alterations in fly ash mortars: Study on phenomena affecting particle and pore size*, Cement and Concrete Research, 27(4)(1997)619-628.
- [7] Norma UNE EN 197-1: 2011, *Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*.
- [8] *Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08)*, publicado por el Ministerio de Fomento.
- [9] CE. *Europa 2020. Una estrategia para un crecimiento inteligente, sostenible e integrador*.
- [10] <http://www.isrcer.org>
- [11] M. FRÍAS, C. RODRÍGUEZ, *Recycling of SiMn slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties*, Cement and Concrete Research, 36(3)(2006)487-491.
- [12] M. FRÍAS, C. RODRÍGUEZ, *Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices*, Cement & Concrete Composites, 30(3) (2008)212-219.
- [13] M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, C. RODRÍGUEZ, *The influence of SiMn slag on chemical resistance of blended cement pastes*, Construction and Building Materials, 23(3)(2009)1472-1475.
- [14] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, J. RIVERA, M. FRÍAS, *Use of recycled copper slag for blended cements*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83(3)(2008)209-217.
- [15] M. GARCÍA DE LOMAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, *Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 90(2) (2007)443-447.
- [16] M. FRÍAS, R. VIGIL, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, C. MEDINA, A. JUAN, *Scientific aspects of kaolinite based coal mining wastes in pozzolan/lime system*, Journal of the American Ceramic Society, 95(1)(2012)386-391.
- [17] M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, R. GARCÍA, A. JUAN, C. MEDINA, *Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement*, Cement & Concrete Composites, 34(5)(2012)678-683.
- [18] M. FRÍAS, R. VIGIL, R. GARCÍA, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, T. BALOA, *Mineral evolution of kaolin based drinking water treatment waste for use as pozzolanic material*. The effect of activation temperature, Journal of the American Ceramic Society, 96(10)(2013)3188-3195.
- [19] M. FRÍAS, R. VIGIL, I. DE SOTO, R. GARCÍA, T. BALOA, *Influence of activated drinking water treatment waste on binary cement based composite behaviour. Characterization and properties*, Composites: Part B, 60(2014)14-20.
- [20] M. FRÍAS, R. VIGIL, R. GARCÍA, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, A. JUAN, *The influence of slate waste activation conditions on mineralogical change and pozzolanic behaviour*, Journal of the American Ceramic Society, 96(7)(2013)2276-2282.
- [21] R. VIGIL, R. FERNÁNDEZ, O. RODRÍGUEZ, R. GARCÍA, E. VILLAR, M. FRÍAS, *Evolution of the pozzolanic activity of a thermally treated zeolite*, Journal of Materials Science, 48(2013)3214-3224.
- [22] M. FRÍAS, R. VIGIL, R. GARCÍA, O. RODRÍGUEZ, S. GOÑI, I. VEGAS, *Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different MK by products: Influence of the activation process*, Applied Clay Science, 56(2012)48-52.
- [23] S. GOÑI, M. FRÍAS, R. VIGIL, R. GARCÍA, I. VEGAS, *Decalcification of activated paper sludge-fly ash-portland cement blended pastes in pure water*, Cement & Concrete Composites, 40(2013)1-6.
- [24] M. FRÍAS, I. VEGAS, R. VIGIL, R. GARCÍA, *Recycling of waste paper sludge in cements: Characterization and behaviour of new eco-efficient matrices*, in: Kumar, S. (Ed.), Integrated Waste Management, Vol. II, InTech, Croatia, 301-318, 2011.
- [25] M. FRÍAS, E. VILLAR, H. SAVASTANO, *Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture*, Cement & Concrete Composites, 33(4)(2011)490-496.
- [26] M. FRÍAS, H. SAVASTANO, E. VILLAR, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, S. SANTOS, *Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes*, Cement & Concrete Composites, 34(9)(2012)1019-1023.
- [27] E. Y. NAKANISHI, M. FRÍAS, S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. F. SANTOS, M. S. RODRIGUES, O. RODRÍGUEZ, H. SAVASTANO JR., *Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> pastes*, Construction and Building Materials, en revisión, 2014.



## NUEVAS APLICACIONES DE LOS RCDs EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS

Eloy Asensio de Lucas

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC)

### INTRODUCCIÓN

Tal y como ha sido mencionado en capítulos anteriores del presente libro, las diversas actividades industriales que tienen lugar en todos los ámbitos de la sociedad, han provocado un aumento considerable de residuos de todo tipo, por lo que el reciclaje, ha cobrado una importancia mundial durante los últimos años. Muchos, son los materiales que se reciclan, y muchos los procesos industriales donde estos son introducidos, buscando de esta manera una salida a productos que a priori han terminado su vida útil.

Uno de los sectores donde la reutilización de residuos posee gran importancia, es el sector de la construcción, el cual ha sido considerado siempre como poco respetuoso con el medio ambiente, debido a la explotación necesaria de recursos para la obtención de materias primas, los altos consumos energéticos que derivan en una cantidad de combustibles empleados, y las elevadas emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

La mencionada actividad en el sector de la construcción engloba, diversos procesos industriales, yendo desde el proceso de fabricación del cemento y otras materias primas, paso inicial, como el final con la consecución de materiales y edificaciones.

Por tanto la idea de un sector poco respetuoso con el medio ambiente, unido al incremento de reciclaje de residuos, han dado lugar a plantear el aprovechamiento de los residuos generados en este sector mediante su introducción en el proceso de fabricación del cemento, cerrando de esta manera el ciclo de vida de los materiales de construcción.

Tres son las fuentes principales en los considerados residuos de construcción y demolición (RCDs), por un lado, los materiales cerámicos que por defectos durante el proceso de fabricación (materiales crudos o quemados por falta o exceso en las temperaturas de cocción o bien defectos dimensionales), es imposible su venta, mientras que por otro lado, se encuentran los propios residuos procedentes de las actividades derivadas de la construcción y la demolición.

Residuos que llegan a las plantas de reciclado, donde, después de un proceso de gestión, son obtenidos diferentes productos que pueden ser reutilizados.

De las fracciones obtenidas, la más importante y con mayor salida comercial, es una fracción limpia de hormigón. Del resto de productos obtenidos tras la gestión, tiene una gran importancia una fracción denominada como mixta, que destaca por tener en su composición, un cierto porcentaje variable de material cerámico, unido a otro tipo de materiales como son pinturas, mortero, esmaltes, madera, etc.

Este tipo de residuos, ya son empleados en el sector de la construcción, con diversas aplicaciones, en su mayoría, empleándose estos, como bases y sub-bases de carreteras, drenajes, en el propio proceso de fabricación del clínker como materias primas, o incluso empleándolos como árido reciclado en la obtención de nuevos hormigones [1]–[6].

Investigaciones previas [7][8] donde se estudiaba el empleo de los materiales cerámicos limpios procedentes de los procesos de fabricación en sustitución del cemento como adición puzolánica, con buenos resultados, se tomaron como punto de partida para nuevas investigaciones enfocadas al empleo de los residuos de construcción y demolición como adición puzolánica en el cemento, pudiendo, de esta manera, estudiar la influencia de los productos que acompañan al material cerámico en las propiedades y comportamiento de los cementos con la idea de emplear estos residuos en aplicaciones diferentes a las empleadas hasta el momento.

### TRATAMIENTOS DE GESTIÓN EN PLANTAS DE REICLADO DE RESIDUOS

Los residuos de construcción y demolición procedentes de cualquiera de las tres fuentes mencionadas anteriormente, llegan a las plantas de reciclado, donde da comienzo su gestión.

El tratamiento de los residuos, se lleva a cabo en diferentes etapas, intentando de esta manera, conseguir un producto final, lo más limpio posible, facilitando así su valorización, y con esto, su posterior comercialización.

El proceso comienza con la entrada de los residuos en la planta y el control llevado a cabo mediante pesaje, inspección visual y control de documentación. Posteriormente en la playa de descarga, se lleva a cabo una primera separación, donde se obtiene un residuo limpio de hormigón, y a su vez, son separados otros tipos de residuos como son los plásticos, madera, metal, etc., que han llegado a la planta de reciclaje acompañando a los RCDs.

En pasos posteriores, se llevan a cabo sucesivas separaciones, mediante el empleo de cribados para su separación por tamaño, soplado, para plásticos de pequeño tamaño, separación magnética y paso del residuo por una cabina de triaje, para llevar a cabo una separación manual (en la mayoría de los casos es este el último paso en la separación), de materiales que no han podido ser separados en pasos anteriores del proceso.

El material obtenido, puede sufrir diferentes moliendas para la disminución de su tamaño, siempre en función de las necesidades de la planta y la demanda del mercado.

Las fracciones obtenidas al final del proceso se muestran en la figura 1.

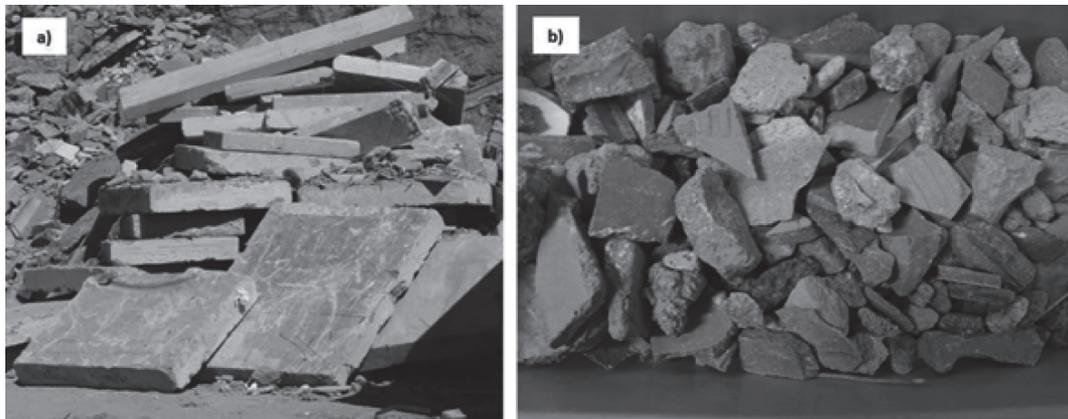


Figura 1: Fracciones obtenidas en las plantas de reciclaje después de la gestión llevada a cabo. a) Residuo limpio de hormigón, b) Fracción cerámica mixta.

## SELECCIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras consisten en RCD provenientes de plantas españolas de gestión con un contenido en material cerámico superior al 20%, pudiendo contener porcentajes variables de productos considerados como indeseables: pintura, mortero, esmaltes, etc. Se recogieron un total de 20 muestras procedentes de 12 plantas diferentes. Para poder usar estos materiales, es necesario llevar a cabo en estos residuos un acondicionamiento previo que consiste en secar la muestra a 105°C seguido de una molienda hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 63 micras. Se obtiene de esta manera, un producto homogéneo, y con un tamaño de partícula semejante al del cemento.

Se llevó a cabo la caracterización de las muestras desde el punto de vista químico (mediante fluorescencia de rayos X), mostrándose en la tabla 1 la composición química media de todos los residuos recogidos en las plantas de reciclaje, además se recogen las composiciones de dos de los residuos que contienen 20 y 100 % de material cerámico, límites establecidos para la recogida de muestras.

Composición* (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	LOI
RCDs	45.84	9.83	3.43	3.59	18.20	0.60	1.19	2.13	14.55
RCD20	48.49	10.26	2.45	1.91	17.81	0.86	2.62	3.21	11.93
RCD100	59.63	18.51	5.92	3.12	4.78	0.73	0.42	3.59	2.15

\*Se completa hasta el 100% con componentes minoritarios.

Tabla 1: Composición química de los RCDs.

La composición química entre todos los residuos es muy similar, pudiéndose observar como cuando el residuo contiene el 100% de material cerámico, aumenta su contenido en óxido de silicio, de aluminio y de hierro, compuestos muy importantes en los materiales puzolánicos [9]–[11], lo que no hace más que reforzar la idea de que este tipo de residuos de construcción y demolición van a poder usados como adición activa en el cemento.

A partir de este momento, son RCD20 y RCD100 los residuos escogidos para un estudio más pormenorizado durante el presente trabajo.

La composición mineralógica, se estudió empleando la difracción de rayos X, en la figura 2, se muestran los difractogramas correspondientes a RCD20 y RCD100, los compuestos mineralógicos más importantes son el cuarzo (Q), calcita (C), illita (I), dolomita (D), hematita (H) y los feldespatos (F).

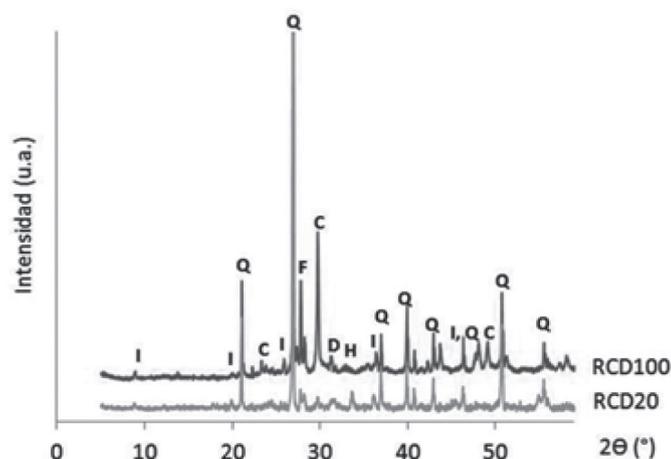


Figura 2: Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a RCD20 y RCD100.

Una vez llevada a cabo la caracterización de los residuos, y a la vista de las analogías encontradas con los materiales estudiados con anterioridad, se llevó a cabo el estudio de la actividad puzolánica tanto en RCD20 como en RCD100 mediante el método de la disolución saturada de cal, método químico acelerado, explicado previamente en capítulos anteriores del libro.

En la figura 3, se muestra la comparativa en la fijación de cal (%) para RCD20 y RCD100.

Los resultados mostrados en la figura reflejan una misma tendencia en la fijación de cal, para los dos residuos, y donde se ve, como a mayor porcentaje de material cerámico, la fijación de cal es mayor, lo que conlleva una mayor actividad puzolánica.

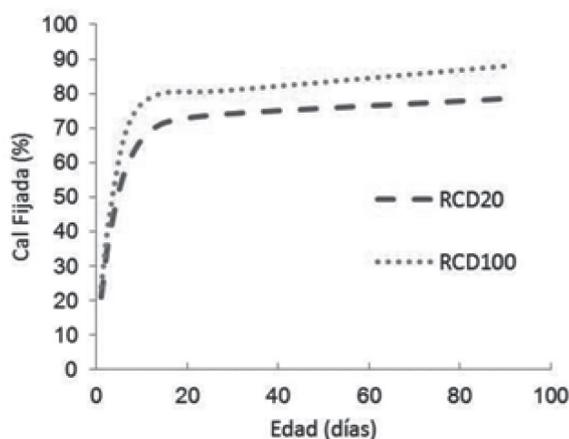


Figura 3: Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a RCD20 y RCD100.

## REALIZACIÓN DE MEZCLAS CON CEMENTO

Después del acondicionamiento de la muestra y su caracterización química, mineralógica y estudio de la actividad puzolánica, se llevó a cabo la realización de las mezclas con cemento para obtener de esta manera nuevos cementos con adición, basadas estas adiciones, en residuos de construcción y demolición. Los porcentajes de sustitución fueron 10, 20 y 30%.

Las mezclas se realizaron con un cemento sin adiciones [12] y con una clase de resistencia 42.5 R, este cemento fue empleado a su vez, como referencia. Se obtuvieron seis tipos nuevos de cementos, que en función de las sustituciones realizadas y según la normativa europea [12], podrían ser considerados como CEM II/A, CEM II/B y CEM IV/A.

## CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS CEMENTOS OBTENIDOS

En relación a la normativa europea (UNE – EN 197-1:2011) [12], se caracterizaron los nuevos cementos con adición.

### COMPOSICIÓN QUÍMICA

El contenido en cloruros y sulfatos en los cementos, se evaluó mediante FRX, siendo el contenido de estos compuestos inferior al establecido por la normativa (inferior a 0.1% y 4.0% para cloruros y sulfatos respectivamente).

### PROPIEDADES FÍSICAS

Los tiempos de fraguado y la estabilidad de volumen de los seis cementos con adición, cumplen con la normativa en todos los casos.

### COMPORTAMIENTO MECÁNICO

El comportamiento mecánico, fue estudiado en morteros [13] en los seis nuevos cementos así como en el cemento usado como referencia, para edades de curado de 2, 7, 28, 90 y 180 días. En la figura 4, se muestran los resultados.

Los resultados reflejan el buen comportamiento mecánico de los morteros realizados con los cementos con adición, solo en el caso de la sustitución de un 30% de cemento por el residuo con menor porcentaje cerámico (RCD20), se observa como los morteros cumplen con la resistencia establecida en la normativa europea, a la edad de 28 días (42.5 MPa) [12].

Para residuos con bajo contenido en material cerámico, las resistencias mecánicas sufren un descenso mayor en comparación con el empleo de residuos compuestos únicamente por material cerámico (RDC100), llegando las resistencias en este caso, para edades de 180 días, a igualar o superar las desarrolladas por el cemento de referencia, cuando los porcentajes de sustitución son pequeños (10 y 20%).

En el caso más desfavorable (empleo de RCD20 como adición puzolánica), en ninguno de los casos, el descenso de las resistencias mecánicas a compresión en comparación con el cemento de referencia supera los porcentajes de sustitución del residuo en el cemento.

## CONCLUSIONES

- Los residuos de construcción y demolición estudiados, presentan mayores contenidos en óxido de silicio y compuestos ácidos ( $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ ) cuanto mayor es su contenido en material cerámico.
- La composición mineralógica de ambos residuos es muy similar independientemente del contenido cerámico presente en ellos.
- Los contenidos en cloruros y sulfatos, así como las propiedades físicas (tiempos de fraguado y estabilidad de volumen) y resistencias mecánicas a compresión de los nuevos cementos realizados y basados en RCDs, cumplen con la normativa europea.
- Como resultado de los resultados expuestos en el presente trabajo, se realizó una Patente a nivel Internacional (PCT/ES2014/070212) [14].

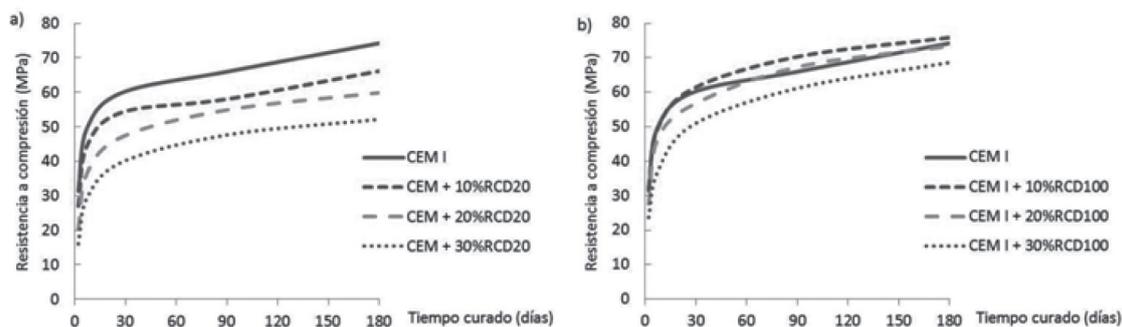


Figura 4: Resistencias mecánicas a compresión correspondientes a los nuevos cementos. a) RCD20 y b) RCD100.

## AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a los diferentes Ministerios españoles las subvenciones concedidas para la realización de los proyectos de investigación (BIA2010–21194-C03–01 y BIA2013–48876–C03-IR).

## REFERENCIAS

- [1] F. PACHECO-TORGAL, S. JALALI, J. LABRINCHA, Y V. M. JOHN, Eds., *Eco-Efficient Concrete*. Woodhead Publishing, 2013.
- [2] F. PACHECO-TORGAL, V. W. Y. TAM, J. A. LABRINCHA, Y. DING, Y J. DE BRITO, Eds., *Handbook of Recycled Concrete and Demolition Waste*. Woodhead Publishing, 2013.
- [3] GERD, *Guía Española de Áridos Reciclados procedentes de RCD*. Proyecto GEAR. Fueyo Editores, 2012.
- [4] I. VEGAS, J. A. IBÁÑEZ, A. LISBONA, A. SÁEZ DE CORTÁZAR, Y M. FRÍAS, *Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections*, *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, nº 5, pp. 2674-2682, may 2011.
- [5] C. MEDINA, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, Y M. FRÍAS, *Reuse of sanitary ceramic wastes as coarse aggregate in eco-efficient concretes*, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, nº 1, pp. 48-54, ene. 2012.
- [6] J. R. JIMÉNEZ, J. AYUSO, F. AGRELA, M. LÓPEZ, Y A. P. GALVÍN, *Utilisation of unbound recycled aggregates from selected CDW in unpaved rural roads*, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 58, pp. 88-97, ene. 2012.
- [7] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, J. RIVERA, M. J. ESCORIHUELA, Y F. P. MARÍN, *Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay*, *Mater. Constr.*, vol. 51, nº 261, pp. 45-52, 2001.
- [8] M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, F. MARÍN, J. RIVERA, Y M. FRÍAS, *Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material*, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, nº 12, pp. 3701-3705, dic. 2006.
- [9] G. BARONIO Y L. BINDA, *Study of the pozzolanicity of some bricks and clays*, *Constr. Build. Mater.*, vol. 11, nº 1, pp. 41-46, feb. 1997.
- [10] N. AY Y M. ÜNAL, *The use of waste ceramic tile in cement production*, *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, nº 3, pp. 497-499, mar. 2000.
- [11] A. E. LAVAT, M. A. TREZZA, Y M. POGGI, *Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture*, *Waste Manag.*, vol. 29, n.o 5, pp. 1666-1674, may 2009.
- [12] AENOR, *Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. 2011.
- [13] AENOR, *Method for testing cement. Part 1: Determination of strength*. 2005.
- [14] SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M., ASENSIO, E., Y MEDINA, C., *Ceramic waste useful for cement manufacture, obtention proceeding and cements that are included*, PCT/ES2014/070212, 2014.



## RESIDUOS DE LA INDUSTRIA PAPELERA EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS

Olga Rodríguez

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETCC-CSIC), Madrid (España)

### 1. INTRODUCCIÓN

Las políticas medioambientales tanto españolas como europeas [1], han endurecido las medidas relativas al vertido de residuos, lo que contribuye a la necesidad de aumentar tanto la reutilización como el reciclado de los residuos procedentes de cualquier actividad industrial. En este sentido una industria con gran capacidad para incluir en su proceso productivo una alta variedad de residuos y subproductos industriales es la industria del cemento, ya que puede incorporarlos en todas las etapas de su proceso productivo: correctores de las materias primas, combustibles alternativos, y principalmente adiciones activas al clínker Pórtland.

Las adiciones activas o puzolanas, se definen como materiales que no son cementantes por sí mismos, pero que finamente molidos y en presencia de agua, reaccionan a temperatura ambiente con el hidróxido cálcico en la solución, generando silicatos y aluminatos cálcicos hidratados debido a su composición silicoferricoaluminica [2].

Tradicionalmente las puzolanas empleadas en la fabricación del cemento, procedían de la extracción de canteras, como por ejemplo en el caso del caolín para la obtención de metacaolinita, puzolana con muy buenas prestaciones [3-8], sin embargo hoy en día, y debido como se comentaba anteriormente a la legislación vigente, se trata de minimizar en lo posible la extracción de materiales de cantera, para evitar el daño medioambiental que esto supone.

Por esta razón, se están buscando fuentes alternativas para la obtención de metacaolinita a partir de residuos industriales. Dentro de esta línea de investigación se engloban los trabajos llevados a cabo por el Grupo de Reciclado de Residuos del Instituto Eduardo Torroja, sobre la obtención de metacaolinita a partir de residuos de la industria papelera [9-11].

La industria papelera ha venido empleado de forma habitual, hasta hace unos años, la pulpa de celulosa procedente de la madera como materia prima fundamental. Sin embargo, debido a la mayor preocupación de la sociedad por el medioambiente y a las medidas legislativas anteriormente mencionadas, esta materia prima ha ido dejándose atrás, para emplear en su lugar papel reciclado como fuente de la pulpa de celulosa necesaria para el proceso de producción del papel.

El proceso industrial de producción de papel a partir de papel reciclado consta de cuatro etapas [12]: Recepción y almacenamiento del papel recuperado; preparación de la pasta; formación del papel y por último bobinado, embalado y etiquetado. Durante esta nueva vía de obtención de papel, a partir de papel reciclado, se generan unos residuos procedentes del destintado del papel reciclado para la obtención de la pulpa (en la segunda etapa). Son estos residuos los que fueron sujetos a estudio como fuente de metacaolinita reciclada. Los residuos de destintado están clasificados dentro del grupo 03 de la Lista Europea de Residuos [13], y son considerados no peligrosos, aunque su vertido tiene un coste económico cada vez mayor, por lo que estos residuos ya estaban siendo reutilizados en otras industrias, como por ejemplo en la industria cerámica, como correctores de suelos, etc. [14-19].

En este trabajo se recopilan los resultados obtenidos por el Grupo de Investigación Reciclado de Residuos acerca de la utilización de residuos de la industria papelera en la fabricación de cementos.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1. MATERIALES

En los trabajos realizados en esta investigación se empleó un residuo procedente de Holmer Paper Madrid (Fuenlabrada, Madrid), empresa que utiliza como materia prima papel recuperado, denominado lodo de papel inicial (LPI). Este lodo fue sometido a un proceso de calcinación a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia en la mufla, que se recogen en la Tabla 1.

Además para la elaboración de las mezclas de cemento, se empleó un cemento Pórtland tipo CEM I 52.5N de acuerdo a la normativa europea vigente [2].

Condiciones activación	LPA1	LPA2	LPA3	LPA4	LPA5	LPA6	LPA7	LPA8	LPA9	LPA10
Tª calcinación (°C)	500	550	600	650	700					
tpermanencia (h)	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5

Tabla 1: Resistencias mecánicas a compresión correspondientes a los nuevos cementos. a) RCD20 y b) RCD100.

## 2.2. MÉTODOS

Se emplearon diferentes técnicas para la caracterización de los materiales empleados en este trabajo. La caracterización química se llevó a cabo por fluorescencia de rayos X (FRX) empleando un Philips PW780. La composición mineralógica se estudió mediante difracción de rayos (DRX) empleando un SIEMENS D-500 con un ánodo de Cu.

Para ensayar la actividad puzolánica de los materiales utilizados en este trabajo, se empleó un método acelerado, que se basa en el seguimiento de la reacción entre el material y una solución saturada de cal en el tiempo. El ensayo consiste en poner la muestra en contacto con la solución saturada de cal a 40°C±1°C durante 2 horas, 1, 7, 28, 90 y 360 días. Al término de cada período de tiempo se valora la concentración de CaO en la solución. La cal fijada en mmoles/l se obtiene por la diferencia entre la concentración en la solución saturada de cal de referencia (17,68 mmoles/l) y la solución en contacto con la muestra.

Se realizaron ensayos en pastas y morteros de cemento con la adición del 10 y el 20% en peso de LPA. El cemento patrón empleado fue un cemento Pórtland tipo CEM I 52.5N. Se realizaron los ensayos indicados por la normativa europea vigente para comprobar que se cumplen las exigencias químicas [20], físicas [21] y mecánicas [22] indicadas en la normativa.

Los ensayos de durabilidad a disoluciones agresivas se realizaron siguiendo el procedimiento de Koch-Steininger [23] sobre pastas de cemento de dimensiones 1x1x6 cm. Además se ensayó el comportamiento de este tipo de matrices frente a los ciclos hielo/deshielo [24, 25].

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE PAPEL

El lodo de papel inicial, así como los lodos de papel activados y el cemento de referencia se caracterizaron mediante FRX, su composición química se recoge en la Tabla 2. En la composición de los lodos, tanto el lodo inicial, como los lodos activados, predominan el CaO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presencia de sílice y alúmina, óxidos con posibilidad de presentar reacción puzolánica, hace pensar en la posible reactividad de los lodos activados. Esta caracterización se completó mediante DRX, cuyos resultados de cuantificación mediante el método de los poderes reflectantes, aparecen también en la Tabla 2. Se observa como al activar los lodos de papel, la caolinita desaparece para dar paso a la metacaolinita, compuesto no cristalino, que es lo que le proporciona características puzolánicas a los lodos de papel activados.

Óxidos	CEM I 52.5N	Óxidos	LPI	LPA1	LPA2	LPA3	LPA4	LPA5	LPA6	LPA7	LPA8	LPA9	LPA10
SiO <sub>2</sub>	19,70	SiO <sub>2</sub>	10,79	20,18	20,23	20,46	20,99	20,94	21,37	21,65	22,47	22,78	25,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,83	13,40	13,42	13,59	13,88	13,86	14,18	14,38	14,84	15,10	16,66
CaO	62,44	CaO	25,53	34,29	34,62	34,81	34,79	35,06	35,69	36,51	37,61	38,59	40,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,51	0,49	0,50	0,51	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,60
MgO	1,21	MgO	0,94	2,20	2,22	2,24	2,29	2,30	2,35	2,36	2,46	2,50	2,73
SO <sub>3</sub>	3,29	SO <sub>3</sub>	0,28	0,25	0,25	0,25	0,27	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,33
K <sub>2</sub> O	0,89	K <sub>2</sub> O	0,22	0,36	0,36	0,37	0,39	0,39	0,39	0,39	0,41	0,41	0,46
Na <sub>2</sub> O	0,27	Na <sub>2</sub> O	0,10	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,04	0,08
TiO <sub>2</sub>	0,24	TiO <sub>2</sub>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26	0,27	0,28	0,28	0,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	0,24	0,27
PPC	2,72	PPC	54,4	28,23	27,77	27,09	26,19	25,90	24,57	23,21	20,69	19,12	12,99

Composición mineralógica													
$C_3S$	58.7	Calcita	45	98	99	99	99	99	99	99	99	96	75
$C_2S$	11.5	Caolinita	14	1	tr.	-	-	-	-	-	-	-	-
$C_3A$	12.2	Filosilicatos	6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
$C_4AF$	6.5	Cuarzo	3	tr.									
CH	-	CH	-	-	-	-	-	-	-	-	tr.	3	23

Tabla 2: Caracterización química y mineralógica de los materiales.

### 3.2. ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS LODOS ACTIVADOS

Para comprobar la reactividad de los lodos activados se empleó el método de disolución saturada de cal. Los resultados se recogen en la Figura 1. Como se deduce de la figura todas las muestras ensayadas presentan actividad puzolánica, ya que son capaces de fijar la cal de la disolución. La temperatura óptima de activación se encuentra entre 600-700°C. Desde el punto de vista energético, lo ideal sería escoger las condiciones de menor temperatura y menor tiempo de permanencia en la mufla, sin embargo, los resultados obtenidos mediante SEM/EDX indican que la mejor temperatura de activación es 650°C, 2 horas, ya que a esta temperatura se previene la compactación de la metacaolinita, la descarbonatación de la calcita y se ha destruido totalmente la materia orgánica presente en el lodo de papel inicial [26].

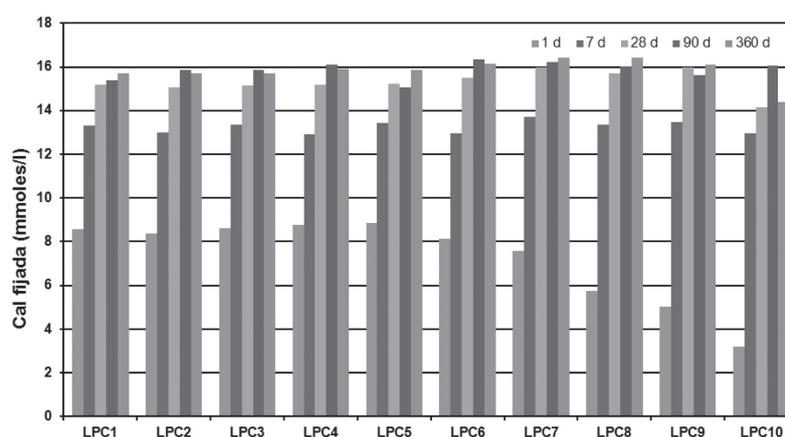


Figura 1: Evolución de la actividad puzolánica de los lodos activados con el tiempo de reacción.

### 3.3. COMPORTAMIENTO DE LOS LODOS ACTIVADOS EN MATRICES DE CEMENTO

Una vez escogida la temperatura óptima de activación, se realizaron ensayos en matrices cementantes para comprobar la estabilidad de estas puzolanas para su posterior uso en la industria del cemento.

Se analizaron los parámetros químicos, físicos y mecánicos requeridos en la normativa europea: agua de consistencia normal (ACN), tiempo de fraguado inicial (TFI), estabilidad de volumen (EV), contenido de sulfatos y cloruros y comportamiento mecánico. Los resultados se recogen en la Tabla 3. Se observa que los cementos elaborados con la adición de LPA, en ambos porcentajes, demandan un mayor contenido de agua y que el principio del tiempo de fraguado se adelanta respecto a los resultados obtenidos para el cemento patrón. Esto se debe al contenido en carbonato cálcico y además a que estos materiales tienen una superficie específica BET mayor que el cemento Pórtland. En todos los casos se cumplen los requerimientos exigidos por la normativa vigente.

En cuanto al comportamiento mecánico de los morteros elaborados con la adición del 10 y el 20% de LPA, se obtienen resistencias a compresión ligeramente inferiores a la obtenida por el cemento de referencia, sin embargo esta disminución es mucho menor que el porcentaje de cemento sustituido, y como se comentaba anteriormente, se cumplen los requisitos de la norma.

Se evaluó también la durabilidad de los morteros mezcla a disoluciones agresivas (cloruros, sulfatos y agua de mar) y a los ciclos hielo/deshielo. En todos los casos se obtuvo un buen comportamiento (cloruros, agua de mar, sulfatos, ciclos hielo/deshielo), mejorando la resistencia del mortero cemento de referencia [27-30].

Cementos	ACN (ml)	TIF (min)	EV (mm)	PPC (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Cl- (%)	Rc (MPa) (28 días)
OPC	149	150	1	4,12	3,32	0,02	64,9
OPC+10% LPA	166	130	1	5,12	3,16	0,02	63,7
OPC+20% LPA	192	95	1	5,80	3,04	0,02	64,0
Requerimientos norma	No especificado	≥45	≤10	≤5,0	≤4,0	≤0,10	≥52.5

Tabla 3: Características de los cementos mezcla.

En otra vía de investigación, se realizaron ensayos para comprobar la eficacia de este tipo de residuos como filler en morteros autonivelantes, debido a la composición química, mayoritariamente cálcica, de este tipo de residuos. Los resultados obtenidos demostraron que la inclusión de los lodos de papel calcinados como sustitución parcial del filler calizo en morteros autonivelantes, da lugar a una ganancia de resistencias del 30% con respecto al mortero de referencia, debido a que los lodos calcinados presentan en su composición un alto porcentaje de carbonato cálcico, que aporta las características de fluencia necesarias para este tipo de morteros, además de metacaolinita, que aporta las propiedades puzolánicas, que hacen que aumenten las resistencias mecánicas. Estas investigaciones han dado lugar a una patente española [31].

#### 4. CONCLUSIONES

A lo largo de las investigaciones llevadas a cabo, se puede concluir que la activación térmica (500-700°C) de lodos de papel da lugar a un producto con alta actividad puzolánica, comparable con el metacaolín natural. La adición de lodos de papel activados al cemento modifica la reología de los cementos mezcla, provocando un aumento de la demanda de agua y acelerando el tiempo de inicio de fraguado. Estos cementos mezcla elaborados con lodos de papel activados cumplen las exigencias de la normativa europea, tanto químicas, físicas como mecánicas. Además estos cementos mezcla tienen un buen comportamiento frente a disoluciones agresivas. Por tanto, queda demostrada la viabilidad de uso de este tipo de residuo en la industria cementera, por su innovación y sus beneficios socio-económicos del país.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Council Directive, 1999/31/EC on the Landfill of Waste, Official Journal of the European Union, L182 (1999) 1-19.
- [2] AENOR, Composition, specifications and conformity for common cements, in, 2011.
- [3] V. M. MALHOTRA, P. K. MEHTA, *Pozzolanitic and Cementitious Materials*, Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 1996.
- [4] J. CABRERA, M. F. A. ROJAS, *Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system*, Cement and Concrete Research, 31 (2001) 177-182.
- [5] E. BADOGLANNIS, G. KAKALI, G. DIMOPOULOU, E. CHANLOTAKIS, S. TSIVILIS, *Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins*, Cement & Concrete Composites, 27 (2005) 197-203.
- [6] A. M. RASHAD, *Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition - A comprehensive overview*, Construction and Building Materials, 41 (2013) 303-318.
- [7] M. FRÍAS, M. I. S. DE ROJAS, J. SANTAMARÍA, C. RODRÍGUEZ, *Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties*, Cement and Concrete Research, 36 (2006) 487-491.
- [8] M. FRÍAS, *The effect of metakaolin on the reaction products and microporosity in blended cement pastes submitted to long hydration time and high curing temperature*, Advances in Cement Research, 18 (2006) 1-6.
- [9] O. RODRÍGUEZ, M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, *Influence of the calcined paper sludge on the development of hydration heat in blended cement mortars*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 92 (2008) 865-871.

- [10] M. FRÍAS, R. GARCÍA, R. VIGIL, S. FERREIRO, *Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material*, Applied Clay Science, 42 (2008) 189-193.
- [11] M. FRÍAS, O. RODRÍGUEZ, I. VEGAS, R. VIGIL, *Properties of calcined clay waste and its influence on blended cement behavior*, Journal of the American Ceramic Society, 91 (2008) 1226-1230.
- [12] C. SÁNCHEZ-CARPINTERO, *Subproductos procedentes del reciclado del papel y su utilización en diferentes sectores industriales*, in: M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, V. AZORÍN (Eds.) Seminario S12 Reciclado de materiales en el sector de la construcción, CSIC, Madrid, 2007, pp. 121-125.
- [13] European List of Waste, (ELW), in, 2002.
- [14] M. SUTCU, S. AKKURT, *The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity*, Ceramics International, 35 (2009) 2625-2631.
- [15] H. ISHIMOTO, T. ORIGUCHI, M. YASUDA, *Use of papermaking sludge as new material*, Journal of Materials in Civil Engineering, 12 (2000) 310-313.
- [16] T. TOYA, Y. KAMESHIMA, A. NAKAJIMA, K. OKADA, *Preparation and properties of glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and paper sludge ash*, Ceramics International, 32 (2006) 789-796.
- [17] S. P. MUN, B. J. AHN, *Chemical conversion of paper sludge incineration ash into synthetic zeolite*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 7 (2001) 292-298.
- [18] H. K. MOO-YOUNG, T. F. ZIMMIE, *Waste minimization and re-use of paper sludges in landfill covers: A case study*, Waste Management & Research, 15 (1997) 593-605.
- [19] S. P. RAUT, R. SEDMAKE, S. DHUNDE, R. V. RALEGAONKAR, S. A. MANDAVGANE, *Reuse of recycle paper mill waste in energy absorbing light weight bricks*, Construction and Building Materials, 27 (2012) 247-251.
- [20] AENOR, *Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos*, in, 2014.
- [21] AENOR, *Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting times and soundness*, in, 2005.
- [22] AENOR, *Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength*, in, 2005.
- [23] A. KOCH, H. STEINEGGER, *A rapid method for testing the resistance of cements to sulphate attack*, Zement Kalk Gypsum, 7 (1960) 8.
- [24] B. B. SABIR, *Mechanical properties and frost resistance of silica fume concrete*, Cement and Concrete Composites, 19 (1997) 285-294.
- [25] ASTM, *Standard test method for resistance of concrete to rapid freezing and thawing*, in, 1997.
- [26] M. FRÍAS, O. RODRIGUEZ, B. NEBREDÁ, R. GARCÍA, E. VILLAR-COCINA, *Influence of activation temperature of kaolinite-based clay wastes on pozzolanic activity and kinetic parameters*, Advances in Cement Research, 22 (2010) 135-142.
- [27] S. GOÑI, M. FRÍAS, R. VIGIL DE LA VILLA, R. GARCÍA, *Sodium chloride effect on durability of ternary blended cement. Microstructural characterization and strength*, Composites Part B-Engineering, 54 (2013) 163-168.
- [28] S. GOÑI, M. FRÍAS, I. VEGAS, R. GARCÍA, *Sodium sulphate effect on the mineralogy of ternary blended cements elaborated with activated paper sludge and fly ash*, Construction and Building Materials, 54 (2014) 313-319.
- [29] M. FRÍAS, S. GOÑI, R. GARCÍA, R. VIGIL DE LA VILLA, *Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions*, Composites Part B: Engineering, 46 (2013) 173-178.
- [30] I. VEGAS, J. URRETA, M. FRÍAS, R. GARCÍA, *Freeze-thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge*, Construction and Building Materials, 23 (2009) 2862-2868.
- [31] M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS, I. VEGAS, R. GARCÍA JIMÉNEZ, R. VIGIL DE LA VILLA, *Composición Autonivelante*, nº Patente: ES2392069A1, in Spain, 2012.



## VALORIZACIÓN DE CATALIZADORES GASTADOS (FCC) EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

M. V. Borrachero, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá

Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH). Universitat Politècnica de Valencia

C/Camino de Vera, s/n 46022 - Valencia. E-mail: vborrhachero@cst.upv.es

### 1. INTRODUCCIÓN

La industria de la construcción lleva varias décadas incorporando el uso de materiales silíceos o silico-aluminosos denominados puzolanas, para obtener matrices conglomerantes más económicas, ecológicas y con mejores prestaciones. En este sentido se han utilizado materiales de desecho de la industria agrícola (ceniza de cáscara de arroz [1]), metalúrgica (ceniza volante [2] y humo de sílice [3]) e incluso compuestos de síntesis como el metacaolín [4].

En los últimos años, se ha estudiado ampliamente las propiedades del residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico para su adición a morteros y hormigones, ya que el mismo presenta una composición química de base sílico-aluminosa y estructura zeolítica que lo hace altamente reactivo en presencia de agua y de hidróxido de calcio, favoreciendo la formación de compuestos cementantes que mejoran las propiedades resistentes y de durabilidad de dichos morteros y hormigones.

El craqueo catalítico es un proceso industrial de la industria petroquímica, cuyo objetivo es la modificación de la estructura molecular de ciertos hidrocarburos, para elevar el rendimiento y la calidad de los mismos. En el mundo se estima que existen más de 400 refinerías que refinan el petróleo a través de sus unidades de craqueo, generando, alrededor de 160.000 toneladas/año de residuo de catalizador gastado.

En la actualidad, las sustancias empleadas como catalizadores son generalmente de naturaleza cristalina y se denominan catalizadores zeolíticos, debido a que son silicatos modificados de alúmina hidratados (estructura faujasita o similar). Se diseñan de manera que minimicen la emisión de partículas a la atmósfera. Cuando el catalizador (FCC) pierde sus propiedades catalíticas, se debe reemplazar por nuevo catalizador. El residuo de catalizador desactivado se desecha y se trata como un residuo inerte.

Como se ha comentado anteriormente, la aplicación más extendida y más estudiada es su adición al cemento como puzolana para la fabricación de morteros y hormigones. Por ello, en este trabajo se van a recopilar resumidamente algunas de las investigaciones realizadas con el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC), como adición a conglomerantes.

### 2. INVESTIGACIONES REALIZADAS CON EL CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALÍTICO EN INGENIERÍA CIVIL COMO ADICIÓN A MORTEROS Y HORMIGONES

Respecto al campo de la Ingeniería Civil varios son los grupos de investigación a nivel mundial que investigan sobre el residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC). A continuación, se detalla a grandes rasgos las líneas de investigación principales que desarrollan dichos grupos.

#### 2.1 GRUPO DE PACEWSKA Y COLABORADORES

El grupo de investigación de B. Pacewska y colaboradores pertenecientes al Instituto de Química, Plock Branch de la Universidad Politécnica de Warsaw-Polonia ha sido, cronológicamente el primer equipo que trabajó e incluso patentó en su país, el uso del FCC como adición a morteros y hormigones. Concretamente, ha realizado estudios donde se ha sustituido parte del cemento o árido por el catalizador, en morteros y hormigones. Cabe destacar, que dicho grupo siempre ha trabajado con la fracción más fina de FCC con un tamaño comprendido entre 0-20 micras.

En un primer artículo, en 1998 [5] publican un estudio de cálculo de fijación de cal por termogravimetría, comparando el FCC con otras puzolanas como la ceniza volante y el humo de sílice, llegando a la conclusión que a los 28 días de curado, el porcentaje de fijación de cal para el humo de sílice y para el catalizador era muy similar y superior al conseguido por la ceniza volante. Además, estudiaron el tiempo de fraguado de estas pastas y se comprobó que se veía acelerado por la presencia de las puzolanas, siendo el menor

tiempo medido para las pastas con el FCC, respecto de las otras puzolanas. En cuanto a las resistencias mecánicas de pastas, el catalizador mostraba mejoras de resistencias a partir de los 7 días de curado, exhibiendo las mejores resistencias de todas las pastas estudiadas.

Posteriormente este grupo realizó estudios sobre la influencia del porcentaje de sustitución del catalizador por cemento [6], mediante análisis termogravimétrico y calorimetría. En trabajos posteriores [7-8], ampliaron el estudio a morteros y hormigones y realizaron medidas de durabilidad y corrosión en morteros y hormigones de cemento Pórtland con adición de FCC. Para ello, midieron en medios agresivos como sulfatos y cloruros, e hicieron ensayos de corrosión en armaduras embebidas, así como ensayos hielo deshielo y de expansión en medios sulfatados.

## 2.2 GRUPO DE KUNG-CHUNG HSU Y COL Y COLABORADORES

El grupo de investigación de Kung-Chung Hsu y colaboradores, pertenecen al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Taipei-Taiwan. Este grupo colabora con el grupo de investigación de Nan Su y colaboradores, pertenecientes al Departamento de Ingeniería de la Construcción de la Universidad Nacional de Ciencia y Tecnología de Yunlin-Taiwan. Sus estudios se basan en dos fracciones distintas del residuo del catalizador de craqueo catalítico. La denominación utilizada es "Ecat", para la fracción más gruesa y que se trata del catalizador denominado de equilibrio, y "Epcat", que es el catalizador que se recoge en los precipitadores electrostáticos y por tanto mucho más fino. En un primer artículo [9] realizaron un estudio sobre de las propiedades de los dos tipos de catalizadores, donde el estudio del calor de hidratación reveló que la sustitución de cemento por catalizador conducía a un menor calor de hidratación, excepto para el porcentaje de sustitución del 5%, que era el de mayor calor de hidratación. Además, fabricaron morteros con porcentajes de sustitución de cemento por catalizador, entre el 0-15%. Estudiaron tres relaciones agua/cemento (0.42; 0.485 y 0.55). La conclusión final del estudio fue que los morteros con sustituciones del 5-15% de cemento por EPcat presentaban mayores resistencias mecánicas que las de los morteros con Ecat, debido a que, el menor tamaño de partícula del EPcat mejoraba la matriz del mortero. En investigaciones posteriores, [10] realizaron sustituciones del FCC por el árido del mortero. Posteriormente publicaron una serie de artículos donde trabajan con la fracción fina del catalizador y fabrican pastas y morteros con bajas relaciones agua/cemento y sustituciones de hasta el 15% de FCC [11]. Por último, hay que resaltar de estos investigadores el estudio que realizaron sobre el proceso de calcinación del residuo del catalizador de craqueo catalítico (Ecat) a diversas temperaturas para intentar conseguir mejorar su actividad puzolánica [12].

## 2.3 GRUPO DE MOISÉS FRÍAS Y COLABORADORES

El grupo de Moisés Frías y M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas del grupo Reciclado de Residuos del Instituto Eduardo Torroja de Madrid (España) realizaron un profundo estudio con muestras de dos tipos de catalizadores FCC de la empresa Repsol YPF, uno recogido de los precipitadores electrostáticos (finos) y el otro, el catalizador sustituido (grueso) [13-14]. Uno de sus trabajos muestra la relación entre la actividad puzolánica, el calor de hidratación y la resistencia a compresión en morteros con solo cemento y con sustituciones del 10 y 35% de FCC por cemento[13]. En el otro trabajo publicado, [14] realizaron una caracterización química, física y mineralógica, y un estudio de la actividad puzolánica con dichos residuos; además, hicieron mezclas FCC/cemento Pórtland, a fin determinar si los cementos mixtos fabricados cumplían con las exigencias químicas, mecánicas y físicas de la normativa vigente. Concluyeron que es viable el uso de ambos catalizadores para la elaboración de cementos Pórtland comerciales, aunque los mejores resultados se obtienen con el FCC fino.

## 2.4 GRUPO DE JORDI PAYÁ Y COLABORADORES

En este apartado se resumen los trabajos realizados por el grupo de investigación GIQUIMA (Grupo de Investigación en Química de los Materiales), actualmente formando parte de ICITECH en la Universitat Politècnica de Valencia-España. Dicho grupo de investigación lleva mas de 10 años estudiando y trabajando con el residuo del catalizador de craqueo catalítico.

En un primer artículo en 1999 [15] se describe el material, al que denominan FC3R (Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue); este catalizador se compone de partículas esféricas cuyos fragmentos (de tamaño entre 30 a 0,1  $\mu\text{m}$ ) presentan morfologías irregulares. El peso específico de este material revelaba su alta porosidad y se trataba de un material que demanda agua, hecho a tener en cuenta a la hora de mantener una buena trabajabilidad en los morteros que lo contengan. La principal diferencia respecto a los otros grupos de trabajo es que en este caso, para mejorar la reactividad del FC3R, las muestras se sometían a un proceso de molienda de entre 5 y 120 minutos en un molino de bolas. Las partículas esféricas y esferoidales originales se rompían y la finura y reactividad puzolánica del material aumentaba espectacularmente. Se realizó un estudio de resistencias mecánicas, donde se manejaron variables como la finura del FC3R, el tiempo de curado, la temperatura de curado y el porcentaje de sustitución de cemento, llegando a la conclusión que el FC3R era una buena puzolana para conseguir mejoras en las resistencias mecánicas cuando se utilizaba molido. En un segundo artículo del año 2001 [16] se analizan las propiedades de cuatro cementos compuestos por la sustitución de cemento por FC3R molido en porcentajes del 6 al 20%, comprobando su viabilidad de uso como cementos puzolánicos a partir de una sustitución del 15 y 20% de FCC por cemento.

A partir de aquí existen numerosas aportaciones de este grupo al uso del FCC en conglomerantes. Entre ellas se pueden destacar las siguientes:

- Trabajos relacionados con el estudio microestructural y reactividad puzolánica en pastas de FCC/cal y pastas FCC/cemento Pórtland, realizadas mediante la termogravimetría y microscopía electrónica de barrido [17]. En dichos trabajos se estudia la influencia del porcentaje de FCC en la reacción puzolánica y se compara con el metacaolín, ya que en composición química, se trata de una adición similar. También se han estudiado la influencia de la reactividad puzolánica en estas pastas con la adición de diversos activadores químicos en las pastas FC3R/cal [18].
- Trabajos relacionados con el uso del catalizador en la fabricación de GRC, demostrando que mejora la durabilidad de la fibra [19].
- Estudios relacionados con la comparación de la actividad puzolánica de diversos residuos de catalizador de diversos orígenes y refinerías [20], el comportamiento de las pastas y morteros de FCC a baja temperatura [21], el análisis de pastas y morteros con distintos porcentajes de FCC en las primeras horas de curado [22], o el cálculo del factor de eficacia cementante para morteros adicionados con FCC [23].
- Por último, cabe destacar los trabajos realizados en colaboración de estos investigadores con el grupo del Dr. Garcés de la Universidad de Alicante, en el estudio de la velocidad de corrosión de aceros embebidos en morteros de cemento sustituidos con residuo de catalizador de craqueo catalítico (FC3R) y la durabilidad de morteros con distintos porcentajes de FCC, en ambientes, como cloruros y el efecto de la carbonatación [24-25].

### 2.5 OTRAS INVESTIGACIONES RELACIONADAS CON EL USO DE FCC EN CEMENTO PORTLAND

En los últimos años otros investigadores han publicado trabajos relacionados con el uso de distintos tipos de FCC en mezclas cementicia. De todos ellos destacamos los trabajos del grupo de Pinto *et al* [26] y de Mejías y Torres [27].

### 3. NUEVAS APLICACIONES DEL FCC

En los últimos años y en la búsqueda de nuevos conglomerantes más sostenibles y con menor huella de carbono, se han desarrollado nuevas líneas de investigación. Y en estas nuevas líneas también ha sido posible el uso del FCC para futuras y nuevas aplicaciones. De todas ellas vamos a destacar dos de ellas:

- Uso del FCC como adición a los cementos de aluminato de calcio para retrasar o incluso inhibir la transformación de la fase hexagonal a cúbica de los aluminatos cálcicos, a fin de mejorar su comportamiento durable [28].

- Uso de FCC como fuente de aluminosilicato en la fabricación de geopolímeros [29]. Esta nueva vía de valorización ha demostrado que puede tener un impacto beneficioso, tanto económico como ambiental [32].

#### 4. CONCLUSIÓN

Se ha realizado una breve revisión del uso de un residuo de catalizador gastado de craqueo catalítico en la ingeniería civil. Se puede concluir, que el FCC es un material puzolánico capaz de aportar productos cementantes adicionales en mezclas de cemento y de cal. Como consecuencia de la reacción puzolánica, se incrementan fundamentalmente las cantidades de aluminatos y silicoaluminatos cálcicos hidratados, produciendo importantes mejoras en la densificación de la microestructura de los morteros. Además, ofrece mejoras frente al ataque por carbonatación y por cloruros, en relación con la corrosión de armaduras embebidas en ellos. Esta posibilidad de mejora se atribuye a las modificaciones microestructurales en las matrices cementantes. Todo ello, haría posible su uso en la fabricación de cementos de tipo II como adición al cemento. Por otra parte, existen nuevas aplicaciones de este residuo, encaminadas fundamentalmente a la preparación de nuevos materiales conglomerantes más sostenibles y con menor huella de carbono.

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. K. ANTIOHOS, V. G. PAPADAKIS, S. TSIMAS, *Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness*, Cement and Concrete Research, 61-61 (2014) 20-27.
- [2] J. PAYÁ, J. MONZÓ, M. V. BORRACHERO, E. PERIS-MORA, F. AMAHJOUR, *Mechanical treatment of fly ashes. Part IV, Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures*, Cement and Concrete Research, 30 (2000) 543-551.
- [3] R. SIDDIQUE, *Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties*, nº 55 (2011) 923-932.
- [4] M. FRÍAS, O. RODRÍGUEZ, I. VEGAS, R. VIGIL, *Properties of calcined clay waste and its influence on blended cement behavior*, Journal of the American Ceramic Society, 91 (2008) 1226-1230.
- [5] B. PACEWSKA, I. WILIŃSKA, J. KUBISSA, *Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive*, Thermochimica Acta, 322 (1998) 175-181.
- [6] B. PACEWSKA, I. WILIŃSKA, M. BUKOWKA, *Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60 (2000) 71-78.
- [7] B. PACEWSKA, M. BUKOWKA, I. WILIŃSKA, *Influence of some aggressive media on corrosion resistance of mortars with spent cracking catalyst*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 60 (2000) 257-264.
- [8] M. BUKOWKA, B. PACEWSKA, I. WILIŃSKA, *Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars: I. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium*, Cement Concrete Research, 34 (2004) 759-767.
- [9] N. SU, H-Y. FANG, Z-H. CHEN, F-S. LIU, *Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution*, Cement and Concrete Research, 30 (2000) 1773-1783.
- [10] N. SU, Z-H. CHEN, H-Y. FANG, *Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar*, Cement and Concrete Composites, 23 (2004) 111-118.
- [11] J-H. WU, W-L. WU, K-CH. HSU, *The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars*, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 245-253.
- [12] Y-SH. TSENG, CH-L. HUANG, K-CH. HSU, *The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials*, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 782-787.
- [13] M. GARCÍA DE LOMAS, M<sup>a</sup> I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, *Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-Cement mortars*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 90 (2007) 443-447.

- [14] M. GARCÍA DE LOMAS, M<sup>a</sup> I. SÁNCHEZ DE ROJAS, M. FRÍAS, R. MUJICA, *Comportamiento científico-técnico de los cementos Pórtland elaborados con catalizador FCC. Aplicación de la normativa vigente*. Monografías del IETcc-CSIC, nº 413 (2007).
- [15] J. PAYÁ, J. MONZÓ, M. V. BORRACHERO, *Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product form improving early-strength development of cement mixtures*, Cement and Concrete Research, 29 (1999) 1773-1779.
- [16] J. PAYÁ, J. MONZÓ, M. V. BORRACHERO, *Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cement*, Cement and Concrete Research, 31 (2001) 57-61.
- [17] J. PAYÁ, J. MONZÓ, M. V. BORRACHERO, S. VELÁZQUEZ, *Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R)*. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 603-609.
- [18] J. PAYÁ, J. MONZÓ, M. V. BORRACHERO, S. VELÁZQUEZ, *Pozzolanic reaction rate of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in cement pastes*, Advances in Cement Research, (2013) 1-7.
- [19] J. PAYÁ, M. BONILLA, M. V. BORRACHERO, J. MONZÓ, E. PERIS-MORA, L. F. LALINDE, *Reusing fly ash in glass fibre reinforced cement: A new generation of high-quality GRC composites*, Waste Management, 27 (2007) 1416-1421.
- [20] J. PAYÁ, M. V. BORRACHERO, J. MONZÓ, L. SORIANO, *Studies on the behavior of different spent fluidized-bed catalytic cracking catalysts on Portland cement*, Materiales de Construcción, 59 (2009) 37-52.
- [21] L. SORIANO, J. MONZÓ, M. BONILLA, M. M. TASHIMA, J. PAYÁ, M. V. BORRACHERO, *Effect of pozzolans on the hydration process of Portland cement cured at low temperatures*, Cement and Concrete Composites, 42 (2013) 41-48.
- [22] M. V. BORRACHERO, J. MONZÓ, J. PAYÁ, C. VUNDA, S. VELÁZQUEZ, L. SORIANO, *Spent fluid catalytic cracking catalyst for improving early strength of Portland cement*, Aci Materials Journals, 111 (2014) 59-65
- [23] J. PAYÁ, J. MONZÓ, M. V. BORRACHERO, S. VELÁZQUEZ, *Cement equivalence factor evaluations for fluid catalytic cracking catalyst residue*, Cement Concrete Composites, 39 (2013) 12-17.
- [24] E. ZORNOZA, J. PAYÁ, J. MONZÓ, M. V. BORRACHERO, P. GARCÉS, *The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties*, Construction and Building Materials, 23 (2009) 1323-1328.
- [25] E. ZORNOZA, P. GARCÉS, J. PAYÁ, M. A. CLIMENT, *Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 87 (2007) 715-720.
- [26] C. A. PINTO, M. BÜCHLER, J. DWECK, *Pozzolanic properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration: Evaluation by thermal analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 92 (2008) 121-127.
- [27] N. TORRES, J. TORRES AGREDO, *Uso del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC como adición puzolánica-revisión)*, Ingeniería e Investigación, 30 (2010) 35-42.
- [28] B. PACEWSKA, M. NOWACKA, V. ANTONOVIC, M. ALEKNEVICIUS, *Investigation of early hydration of high aluminate cement-based binder at different ambient temperatures*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 109 (2012) 717-726.
- [29] M. M. TAHSIMA, J. L. AKASAKI, J. L. P. MELGES, L. SORIANO, J. MONZÓ, J. PAYÁ, M. V. BORRACHERO, *Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure*, Fuel 108 (2013) 833-839.
- [30] A. MELLADO, C. CATALÁN, N. BOUZÓN, M. V. BORRACHERO, J. MONZÓ, J. PAYÁ, *Carbon footprint of geopolymetric mortar: Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route*, RDS Advances, 4 (2014) 23846-23852.



## ACTIVACIÓN DE RESIDUOS POR VÍA HIDROTHERMAL. PARTE 1. MATERIALES Y PROCESOS.

Ana Guerrero y Gloria Pérez

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC)

### INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una creciente generación de residuos, debido tanto al desarrollo industrial y tecnológico, como al crecimiento demográfico, que confiere una gran importancia a una buena política de tratamiento integral de residuos. Dentro de este contexto cobra un gran interés la valorización de cenizas de diferentes procedencias (combustión de biomasa forestal, incineración de residuos urbanos, combustión de carbón en centrales térmicas, etc) mediante su activación por vía hidrotermal. Esta activación permite obtener fases como la tobermorita, las zeolitas o el gel CSH, que tienen una clara aplicación en el campo de los materiales de construcción bien como adiciones que sustituyen parcialmente al cemento y modifican sus propiedades, bien como precursores de cementos de baja energía o como inmovilizadores de residuos radiactivos [1-4].

La utilización de los productos obtenidos de la activación de los residuos en la fabricación de materiales de construcción permite la valorización de materiales de desecho que de otro modo se almacenarían en vertederos, con el consiguiente impacto negativo desde el punto de vista medioambiental, social y económico. No menos importante es el hecho de que también se reduce el consumo de cemento Pórtland y por tanto los problemas asociados a su fabricación en términos de altas emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, explotación de recursos naturales y consumo energético.

### EL PROCESO HIDROTHERMAL

Los procesos hidrotemales engloban la química del agua a elevadas temperaturas y bajo presión para llevar a cabo reacciones de disolución, lixiviación y precipitación. Estos procesos, como alternativa tecnológica, han sido usados como procesos mineralógicos durante décadas. La aplicación comercial más conocida es el proceso de Bayer para la obtención de alúmina, comercializado en 1939. Otras aplicaciones comerciales de interés son la obtención de tamices moleculares o la síntesis de rutilo. Debido a su versatilidad, los procesos hidrotemales son cada vez más utilizados en procesos mineralógicos, así como en la producción de óxidos inorgánicos avanzados y el reciclaje y reutilización de residuos industriales.

En lo referente a los materiales de construcción, los procesos hidrotemales han sido utilizados durante décadas. Así, por ejemplo, una de las primeras conferencias sobre silicatos cálcicos obtenidos por este tipo de procesos, que dio un importante impulso a esta área, fue impartida en 1965 y se centró en los productos cal-arcilla sometidos a un proceso largo de autoclave. Ante los problemas medioambientales y energéticos que la fabricación del clínker de cemento Pórtland tradicional crea, están apareciendo nuevos tipos de cementos obtenidos por procesos respetuosos con el medio ambiente y eficaces energéticamente, que suponen una alternativa de desarrollo sostenible para la industria del cemento. Dentro de este contexto W. Jiang y D. M. Roy [5] fueron en 1992 pioneros en la síntesis del llamado cemento belítico de baja energía por tratamiento hidrotermal de ceniza volante. Posteriormente, Goñi y col. [2-4] adoptaron esta metodología para sintetizar cementos belíticos eco-eficientes con buenas propiedades mecánicas y de durabilidad, mediante activación de residuos del sector industrial español.

#### Equipamiento y metodología experimental

El procedimiento seguido para el tratamiento hidrotermal se esquematiza en la Figura 1. En general, el residuo en forma de polvo se mezcla con un medio líquido dentro de un vaso de teflón, que a su vez se introduce dentro de la carcasa de un reactor. En ocasiones puede ser necesario un pre-tratamiento del residuo para disolver algún metal presente en su composición y también puede ser conveniente mezclar previamente el residuo con el medio líquido, agitando mecánicamente durante un tiempo, para homogeneizar la disolución antes de introducirla en el reactor.

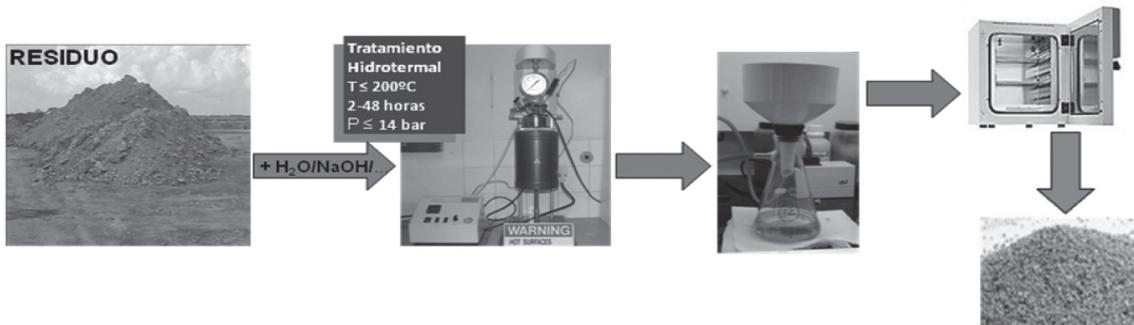


Figura 1.- Esquema del tratamiento hidrotérmico.

El reactor se cierra de manera segura y se introduce un sensor de temperatura que está conectado a un controlador, que permite alcanzar valores estables de hasta 200°C. La presión se mide mediante un manómetro incorporado al reactor y un motor permite trabajar con agitación constante en la disolución. Los principales parámetros a definir en el proceso son [1,2]:

- Medio líquido. Puede ser agua o bien una disolución que favorezca una determinada reacción. En aplicaciones para materiales base-cemento es habitual utilizar hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH).
- Relación líquido/sólido que puede variar entre 3 y más de 20, dependiendo de la aplicación.
- Temperatura del proceso. Generalmente en torno a 150-200°C, lo que da lugar a un aumento de la presión hasta valores del orden de 10 bar.
- Tiempo de proceso. La activación puede ser eficaz a partir de 2-4 horas de proceso, aunque en ocasiones es necesario aumentar este tiempo hasta 12-24 horas para sintetizar fases concretas.

Una vez terminado el proceso, se filtra la muestra obtenida para separar la fase sólida de la líquida y analizarlas por separado. La fase sólida se debe secar en estufa a una temperatura del orden de 50°C.

#### VIABILIDAD DE LA ACTIVACIÓN DE UN RESIDUO POR VÍA HIDROTÉRMICA

El primer paso cuando se aborda la posible activación de un residuo por vía hidrotérmica es la caracterización del mismo, para establecer la viabilidad de dicha activación. Como ejemplo se van a considerar tres tipos de cenizas de distintas procedencias y características que han sido estudiadas por el grupo de investigación de Materiales Eco-eficientes en Construcción (MECONS) del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC):

- Cenizas de combustión de biomasa forestal (CCBF), que son un residuo de una industria papelera cuyo combustor de lecho fluidizado es alimentado fundamentalmente de restos de corteza de eucalipto y genera anualmente 14,6 Mt de estas cenizas.
- Cenizas volantes (en adelante CV), que son un subproducto industrial procedente del proceso de combustión del carbón en las centrales térmicas. La producción estimada de este tipo de residuo en el mundo para el año 2015 será de 800 Mt/año, con los problemas de almacenamiento que esta gran producción implicará. Se considerarán dos tipos de cenizas: unas con alto contenido en CaO (CVA) y otras con un contenido bajo de este óxido en su composición (CVB).

Como primer paso para el estudio previo de los residuos, se debe determinar la **composición química** de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-2:2006 (ver Tabla 1). Por el contenido en CaO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los tres residuos considerados podrían ser compatibles con una matriz base-cemento.

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PC*
CCBF	19.8	41.1	2.9	8.2	2.9	1.6	1.2	5.1	11.8
CVA	32.0	32.8	4.2	19.3	2.2	2.8	0.4	1.6	4.0
CVB	4.6	48.9	7.5	26.8	1.6	-	0.7	3.7	5.6

Tabla 1: Composición de óxidos de las cenizas de partida en % peso. (\*PC: Pérdida por Calcinación UNE-EN 8015).

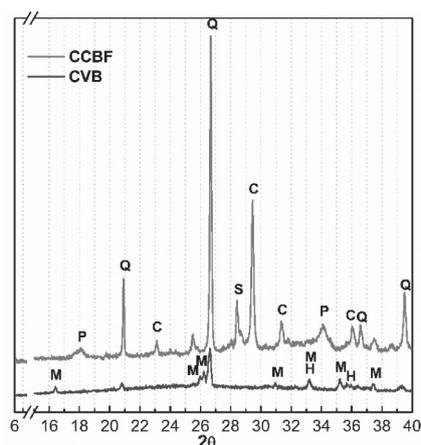


Figura 2.- DRX de las cenizas CCBF y CVB de partida.

La **composición mineralógica** de las cenizas se obtiene mediante difracción de rayos X (DRX). Por ejemplo, en la Figura 2 se observa que la ceniza CCBF tiene como fases cristalinas predominantes: cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), silvita ( $\text{KCl}$ ) y portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Por su parte, la ceniza CVA está formada principalmente por cal libre ( $\text{CaO}$ ), anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), y mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ). Por último, las fases presentes en la ceniza CVB son mullita, hematita y  $\alpha$ -cuarzo (Figura 2).

La caracterización composicional de los residuos se completa con la utilización de otras técnicas, como el análisis termogravimétrico, con el que se puede cuantificar el contenido de algunas fases a partir de las pérdidas de peso debidas a procesos de deshidroxilación y/o descarbonatación al calentar la muestra. También la espectroscopía de absorción en infrarrojo se utiliza habitualmente para determinar la presencia de fases amorfas que no se detectan por difracción de rayos X. Otro aspecto importante a tener en cuenta a la hora de valorar la viabilidad de la activación de un residuo por vía hidrotermal con vistas a su utilización en materiales de construcción es su **morfología**, ya que ésta determinará en gran medida su reactividad. En este sentido, es interesante obtener el área superficial del material mediante la medida de isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y también obtener imágenes a escala nanométrica mediante microscopía electrónica de barrido. El valor de área superficial obtenido para la ceniza CCBF es de  $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que la CVA tiene un valor de  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  y la de CVB es de  $0,79 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estos resultados sugieren que la ceniza CCBF debe ser la más reactiva, ya que tiene mayor área superficial.

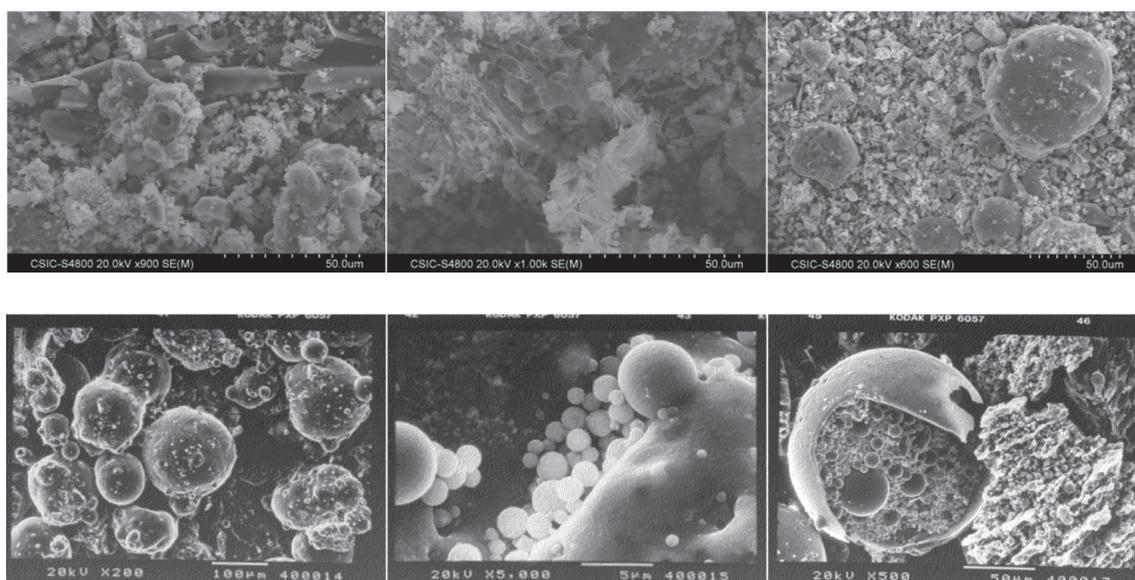


Figura 3.- Imágenes de las cenizas CCBF (a) y CVB (b) obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las cenizas muestran diferencias morfológicas entre ellas que se deben relacionar con sus diferencias en cuanto a origen y composición. CVA y CVB presentan la morfología típica de las cenizas volantes, con esferas sólidas de distintos tamaños y con superficies en distintos grados de reacción como elemento predominante. Como ejemplo se muestran en la Figura 3b las imágenes de CVB, en las que las señales mayoritarias en los espectros de EDX (Energy Dispersive X-Rays) de las esferas son las correspondientes a Si, Al, K y Fe. Por su parte, la ceniza CCBF (Figura 3a) presenta una proporción mucho menor de esferas, con composición mayoritariamente de silicio y en todos los casos con superficie irregular. Se observa una morfología general amorfa, con algunas placas alargadas en cuyo espectro EDX predomina la señal de C y otras estructuras con aspecto cristalino de composiciones variables. La morfología de las cenizas obtenida mediante microscopía es coherente con los valores de área superficial, con un valor más bajo del área BET en CV, que presenta estructuras de mayor tamaño.

### OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO HIDROTHERMAL PARA CADA RESIDUO

Una vez analizadas las propiedades del residuo y si los resultados indican que es viable su activación por vía hidrottermal, se realizan pruebas sometiendo a tratamientos en distintas condiciones (medio líquido, relación sólido/líquido, temperatura y tiempo de proceso) [1,2]. Los valores iniciales de estos parámetros se definen en base a la experiencia previa y a los estudios publicados en la literatura, teniendo en cuenta las características del residuo, la fase que se quiere sintetizar con el proceso hidrottermal y la aplicación final del material resultante del proceso.

Como ejemplo, la ceniza CCBF se sometió a un tratamiento durante 12 horas, tanto en agua como en medio básico (NaOH 1M) y considerando dos valores de temperatura, ambiente (25°C) y 200°C. La relación líquido/sólido fue de 10 en ambos casos. Para estudiar el efecto del proceso se caracterizó de manera exhaustiva la fase sólida resultante utilizando las técnicas mencionadas anteriormente.

Tras los procesos a 25°C, el principal cambio en los dos medios considerados fue la desaparición de la fase clorada (KCl), mientras que el resto de fases permanecieron invariables respecto a la ceniza de partida. Tras el tratamiento hidrottermal a 200°C en agua, se observó que las fases cristalinas mayoritarias eran cuarzo y calcita, junto con una fase silicato de calcio hidratado tipo tobermorita,  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Por otro lado, tras someter a la ceniza CCBF al tratamiento hidrottermal a 200°C en medio alcalino, se observaron como fases cristalinas mayoritarias el mismo silicato cálcico hidratado tipo tobermorita y una nueva fase zeolítica tipo cancrinita ( $\text{Na}_6\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_{1.6}$ ), que se formaron con la desaparición de las fases mayoritarias en la ceniza ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$ ). Los resultados obtenidos mediante DRX se corroboraron con los obtenidos mediante termogravimetría y absorción en infrarrojo y con los valores de área superficial BET-N<sub>2</sub> de las muestras.

En general, se concluyó del estudio que los compuestos con mayor interés para aplicaciones en el campo de los materiales de construcción se obtienen al tratar la ceniza CCBF a 200°C: las fases zeolíticas, por sus importantes aplicaciones en la inmovilización de residuos tóxicos y/o radioactivos y las fases tipo tobermorita que, además de estas posibles propiedades, son precursoras del gel C-S-H.

Sin embargo, el tratamiento hidrottermal durante 12 horas resulta costoso, tanto desde el punto de vista energético como desde el punto de vista medioambiental, por lo que se consideró la posibilidad de optimizar el proceso reduciendo el tiempo de reacción. Se realizaron procesos de 2, 4 y 6 horas a 200°C en los dos medios líquidos y se obtuvo que en el medio alcalino, los picos de difracción correspondientes al cuarzo prácticamente desaparecen tras 4 y 6 horas de tratamiento y la disminución de las fases cuarzo y calcita permite en este caso la incorporación de iones de calcio y silicio para la formación de las fases hidratadas tobermorita ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y analcime del grupo de las zeolitas. Por el contrario, tras el proceso de 2 horas, la fase de cuarzo aun está presente en la muestra por lo que la formación de tobermorita no está optimizada y con el tiempo de proceso de 12 horas, se observa la formación adicional de la fase cancrinita. Por lo tanto, la formación más eficiente de la fase tobermorita, precursora del gel C-S-H, se produce al someter la ceniza CCBF a un tratamiento hidrottermal en medio NaOH a 200°C durante un tiempo de 4-6 horas. Además, se observó que el área BET es ligeramente mayor en el material obtenido tras 4 horas de proceso, lo cual sugiere que este material será más reactivo que el sintetizado tras 6 horas. Por tanto, por su mayor reactividad y por el mayor ahorro en recursos, se concluyó que el tiempo óptimo de proceso es de 4 horas.

De manera similar se puede optimizar la activación por vía hidrottermal de la ceniza CVA para sintetizar fases de interés como precursoras de cementos belíticos [2]. Como resultado de un proceso

en NaOH 1M con relación líquido/sólido igual a 3, a 200°C durante 4 horas se obtiene un material que contiene tobermorita con aluminio ( $\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), zeolita tipo sodalita ( $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), katoita ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ ) y calcita.

Por último, las condiciones del tratamiento hidrotermal se optimizan en una relación líquido/sólido de 3 en el medio básico (NaOH 1M) a 150°C durante 2 horas para obtener a partir del residuo CVB una zeolita P<sub>1</sub>-Na ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) con la máxima pureza posible para aplicaciones de inmovilización de residuos radiactivos [3,4].

## CONCLUSIONES

Los productos sintetizados a partir de la activación de residuos por vía hidrotermal son en muchos casos adecuados para ser empleados en la síntesis de materiales de construcción con propiedades mejoradas o bien con funcionalidades específicas. Para ello es fundamental la caracterización química, mineralógica y morfológica previa del residuo para determinar la viabilidad del proceso de activación. Una vez establecida dicha viabilidad, se deben optimizar los distintos parámetros del proceso hidrotermal para definir las condiciones que proporcionan la síntesis fiable de una fase de interés.

Los resultados presentados muestran cómo la activación por vía hidrotermal de tres cenizas de distinta procedencia permite la síntesis de tres productos de aplicación en el campo de los materiales base-cemento con las consiguientes implicaciones medioambientales positivas de reutilización de un residuo:

- Fase tobermorita. Sintetizada a partir de las cenizas de biomasa forestal (CCBF) (proceso de 4 horas en NaOH 1M con líquido/sólido=10 y a 200°C). Este producto se considera adecuado como adición hidráulica en sustitución parcial del cemento, lo que reduce el impacto asociado a su fabricación.
- Fases precursoras de cementos belíticos. A partir de la ceniza volante de alto contenido en cal (CVA) (proceso de 4 horas en NaOH 1M con líquido/sólido=3 y a 200°C) se obtienen fases precursoras de cementos de tipo belítico eco-eficientes.
- Fases zeolíticas, concretamente la fase Na-P<sub>1</sub> gismondine sintetizada a partir de la ceniza volante de bajo contenido en cal (CVB) (proceso de 2 horas en NaOH 1M, líquido/sólido=3, 150°C), que aportará interesantes propiedades a la matriz de cemento para la inmovilización de residuos radiactivos.

Las aplicaciones de los compuestos sintetizados mediante la activación de los residuos por vía hidrotermal en el campo de los materiales de la construcción se analizan en el siguiente capítulo "Activación de residuos por vía hidrotermal. Parte 2 - Aplicaciones en materiales de construcción".

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación a través de los proyectos PC10-39 dentro del Plan de Ciencia Tecnología e Innovación (PCTI) de Asturias y PB98-0516 del Consejo Interinstitucional de Ciencia y Tecnología (CICYT). También se agradece a la empresa CEASA (grupo ENCE-Navia) y a la central eléctrica Soto de Ribera por su participación y apoyo económico en dicho proyecto.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. KACIMI, M. CYR, P. CLASTRES, *Synthesis of  $\alpha'$ -L-C<sub>2</sub>S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure*, Journal Hazardous Materials 181 (2010) 593-601
- [2] A. GUERRERO, S. GOÑI, I. CAMPILLO, A. MORAGUES, *Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameter*. Environmental Science&Technology, 38 (2004) 3209-3213.
- [3] S. GOÑI, A. GUERRERO, M. P. LORENZO, *Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium*, Journal Hazardous Materials, B137 (2006) 1608-1617.
- [4] A. GUERRERO, S. GOÑI, M. P. LORENZO, J. A. IBÁÑEZ, *Development of new cement based matrices for safe disposal of hazardous metals: cadmium and caesium*, Advances Applied Ceramics, 112 (2013) 190-196.
- [5] W. JIANG, D. M. ROY, *Hydrothermal processing of new fly ash cement*, Ceramic Bulletin, 71 (1992) 642-647.



## ACTIVACIÓN DE RESIDUOS POR VÍA HIDROTHERMAL PARTE 2. APLICACIONES EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Ana Guerrero y Gloria Pérez.

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC)

### INTRODUCCIÓN

En este capítulo se detalla la aplicación en el campo de los materiales de construcción de los productos sintetizados mediante la activación de residuos por vía hidrotermal descrita en el capítulo anterior. Las aplicaciones fundamentales se pueden dividir en tres tipos:

- Utilización del material sintetizado como adición al cemento. En este caso, se consigue un valor ecológico añadido, puesto que, además de valorizar un residuo se reduce el consumo de clínker por cada tonelada de cemento. Esta reducción supone un menor consumo de recursos naturales y de las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la fabricación del clínker.
- Desarrollo de nuevos cementos belíticos reactivos de baja energía. Forman parte de los procesos no convencionales de baja energía que se desarrollan como alternativa al cemento Pórtland tradicional con un carácter innovador y con importantes ventajas en lo que se refiere a la emisión de CO<sub>2</sub> durante el proceso de fabricación (cementos geopoliméricos, cementos de alinita, etc). Concretamente, el material obtenido tras la activación del residuo por vía hidrotermal permite obtener el cemento belítico a temperaturas de 800°C frente a los 1.450°C de la clinkerización de cemento Pórtland en horno tradicional.
- Desarrollo de cementos para inmovilización de residuos activos basados en zeolitas, que se sintetizan a partir de un residuo por vía hidrotermal y que muestran una especial selectividad para iones como el Cs<sup>+</sup> o el Cd<sup>2+</sup>.

Es interesante destacar que en los tres casos, que se exponen con más detalle a continuación, los materiales desarrollados tienen un valor desde el punto de vista medioambiental añadido a la valorización del residuo inicial mediante la vía hidrotermal.

### APLICACIÓN COMO ADICIONES AL CEMENTO

Los cementos más comunes y normalizados incluyen adiciones como escorias, humo de sílice, puzolanas o cenizas volantes. Al utilizar menor cantidad de clínker por cada tonelada de cemento se consigue reducir el consumo de recursos naturales y las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la fabricación del clínker y, en general, se consigue además una mejora en alguna de las prestaciones del material.

Algunos materiales sintetizados por vía hidrotermal a partir de residuos son, por sus propiedades, potencialmente adecuados como adiciones al cemento Pórtland. Un ejemplo interesante es el basado en la ceniza de combustión de biomasa forestal generada por una industria papelera española presentada en el capítulo anterior (CCBF) [1]. La activación de este residuo mediante tratamiento hidrotermal (TH) en medio alcalino (NaOH) a 200°C durante 4 horas da lugar a la formación de un silicato de calcio hidratado tipo tobermorita, fase precursora del gel CSH. Además, se consigue un material con mayor área superficial BET que la ceniza de partida, que tendrá por lo tanto una mayor reactividad. Estos resultados sugieren que el material sintetizado con el tratamiento hidrotermal (TH), en adelante CCBF-TH, puede ser útil como adición al cemento.

En este contexto, es importante determinar la actividad puzolánica del material CCBF-TH mediante los métodos descritos en otros capítulos del presente libro. En la Figura 1.a se presenta el valor de cal fijada por la ceniza de partida (CCBF) así como el de la ceniza activada hidrotermalmente (CCBF-TH) a 1, 7, 28 y 90 días, comparados con puzolanas normalizadas como la ceniza volante (CV), metakaolín (MK) y humo de sílice (HS). Los resultados indican que el periodo de activación de la ceniza de partida se alcanza mayoritariamente a los 28 días y después permanece constante, de manera similar a otras puzolanas como el MK y el HS. Sin embargo, el resultado más destacable de la Figura 1.a) es que para la ceniza activada

CCBF-TH se obtienen valores de más del 90% de cal fijada desde 1 día de reacción. De hecho, después de 28 y 90 días, esta ceniza presenta valores de cal fijada claramente superiores a los de las puzolanas de referencia, lo que se debe relacionar con un refinamiento micro-estructural por el TH.

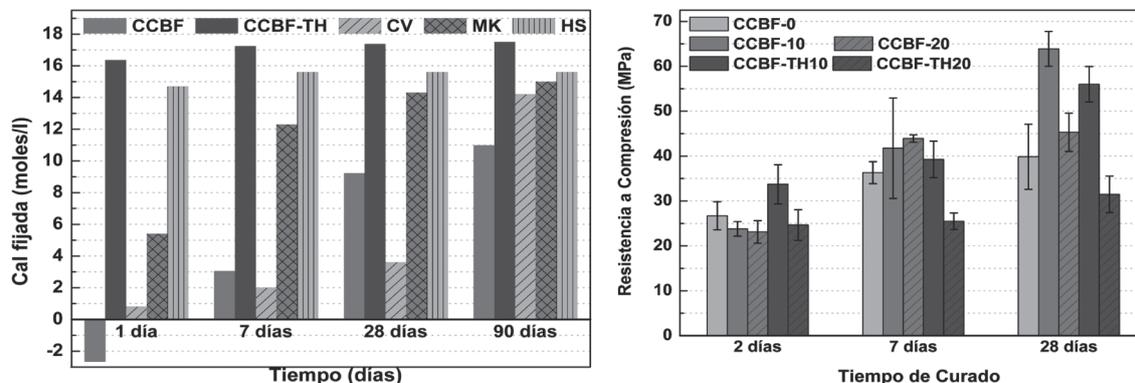


Figura 1.- Resultados del análisis de actividad puzolánica de la ceniza CCBF y del material CCBF-TH (a) y resistencias mecánicas de probetas con las adiciones (b).

La Figura 1.b) muestra los valores de resistencia a compresión de probetas prismáticas de 1x1x6 cm de pastas de cemento Portland CEM I 42,5R (CCBF-0) y de matrices preparadas con una sustitución del 10 y 20% de cemento por la ceniza CCBF (matrices CCBF-10 y CCBF-20) y por la CCBF-TH (CCBF-TH10 y CCBF-TH20). En todas las matrices, con excepción de la CCBFTH-20, los valores a 2 y 28 días de curado cumplen con la norma UNE-EN 197-1:2011 para un cemento Portland 42,5 R. Por otro lado, la matriz CCBF-TH10 presenta el mayor valor de Rc en edades tempranas (33 MPa a 2 días) y supera en un 40% el valor del cemento de referencia a los 28 días (con Rc = 56 MPa) [1].

## APLICACIÓN EN CEMENTOS BELÍTICOS REACTIVOS DE BAJA ENERGÍA

El cemento belítico, está constituido fundamentalmente por la variedad estructural  $\beta$  del silicato bicálcico (belita), compuesto que se obtiene tradicionalmente a partir de las mezclas de  $\text{CaCO}_3$  y arcilla calentadas hasta 1.350°C. El cemento belítico es un cemento más estable microestructuralmente frente a determinados procesos agresivos que transcurren en medios altamente alcalinos. Además, la mínima cantidad de  $\text{Ca(OH)}_2$  que se produce durante su hidratación asegura su estabilidad frente al ataque por sulfatos y otros medios agresivos. Por ello, los cementos belíticos son buenos candidatos como alternativa a los cementos tradicionales en los siguientes escenarios: i) fabricación de presas y diseño de matrices inmovilizadoras de residuos de media y baja radiactividad, donde se requiere un bajo calor de hidratación para evitar problemas de retracción; ii) donde se requiera una buena durabilidad en determinados medios agresivos, como es el caso del ataque por sulfatos, cloruros, etc. Este es el caso, por ejemplo, en los concentrados de evaporador de los residuos líquidos simulados de media y baja radioactividad.

La obtención de cementos belíticos de baja energía a partir de la activación de residuos por vía hidrotermal se basa en los procesos publicados por de W. Jiang y D. M. Roy en 1992 [2], posteriormente adaptados por otros autores [3,4]. Mediante estos procesos se sintetizan cementos belíticos eco-eficientes con buenas propiedades mecánicas y de durabilidad, con una temperatura máxima en el proceso de fabricación menor de 1.000°C frente a los 1.450°C de la clinkerización tradicional de cemento Portland. Además, el reducido o nulo consumo de materias primas asegura la sostenibilidad del proceso.

Como se ha detallado en el capítulo anterior, los estudios del grupo de S. Goñi *et al* llevaron a la optimización de la activación de una ceniza volante española de alto contenido en cal (CVA) mediante un proceso hidrotermal, tras el cual se obtienen fases precursoras del cemento belítico. Los mismos autores obtienen el cemento belítico anhidro a partir de este material sintetizado, mediante una etapa de calentamiento a 800°C [5]. En los difractogramas de rayos X del cemento belítico de cenizas volantes (CBCV) anhidro final se observa que en su composición mineralógica predomina una fase de baja cristalinidad de la variedad  $\alpha'$  L del silicato bicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) [5].

En la Figura 2 se muestra el aspecto de probetas de pasta de cemento CBCV, en el que destaca su color significativamente más claro que el del cemento Portland. En este caso se empleó una proporción

agua/cemento 0.68 y un aditivo comercial reductor de la demanda de agua (Rheobuild-1000) en una proporción de 2% por peso de cemento. Los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos X hasta 180 días de curado muestran que los principales compuestos hidratados son:  $C_2SH_{0.35}$  ( $Ca_2SiO_4 \cdot 0.35H_2O$ ), que aumenta progresivamente con el tiempo de curado; monosulfoaluminato de calcio hidratado ( $Ca_4Al_2(SO_4)O_6 \cdot 10H_2O$ ) y stratlingita ( $Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$ ), estas dos últimas de la familia estructural tipo AFm, y que aparecen después de 90 y 180 días de hidratación. También se forman gel C-S-H ( $Ca_{1.5}SiO_{3.5} \cdot xH_2O$ ) y trazas de portlandita  $Ca(OH)_2$ .

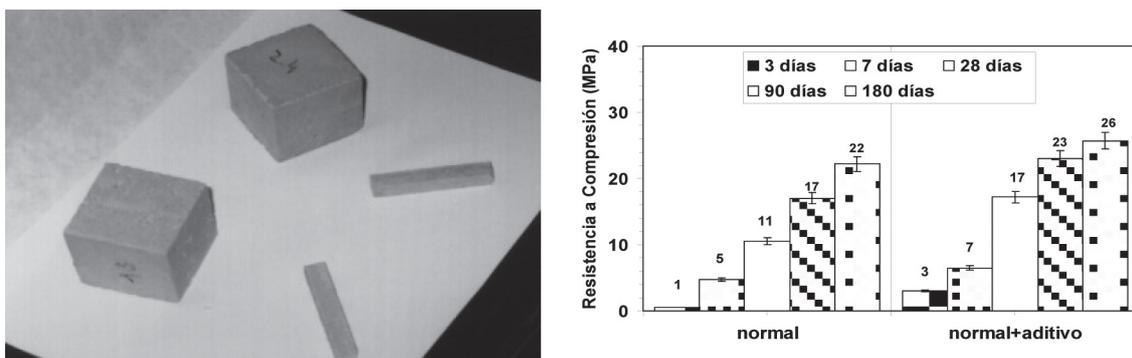


Figura 2.- Aspecto de probetas de pasta de CBCV y evolución de resistencias mecánicas de probetas de mortero del mismo cemento.

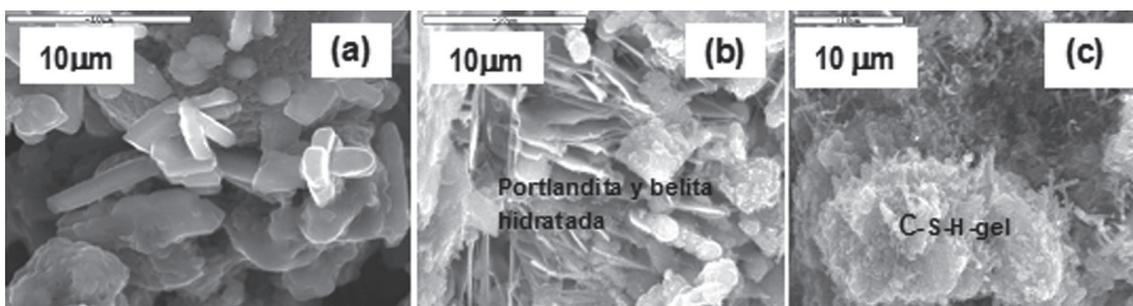


Figura 3.- Imágenes de microscopía electrónica del cemento CBCV anhidro (a) y después de 28 y 90 días de hidratación (b) y (c).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran una morfología predominante de láminas en el cemento anhidro (CBCV) (Figura 3.a). Después de 28 días de hidratación (Figura 3.b), aparecen en la pasta unas finas placas con alto contenido en calcio que corresponde a una mezcla de portlandita ( $Ca(OH)_2$ ) y fase belita hidratada ( $C_2SH_{0.35}$ ) y al cabo de 90 días se aprecia gel C-S-H con aspecto fibroso (Figura 3.c), que se transforma en partículas más compactas al cabo de 180 días. La evolución de la resistencia mecánica a compresión con el tiempo en probetas de mortero de este cemento se recoge en la Figura 2. En general se observa que los valores de resistencia son bajos a primeras edades y que la presencia del aditivo reductor de la demanda de agua produce un aumento de las resistencias mecánicas a compresión, más acusado a las primeras edades de la hidratación.

### CEMENTOS PARA INMOVILIZACIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS

Uno de los principales objetivos en el campo del confinamiento de residuos de media y baja radioactividad es el diseño y desarrollo de matrices base cemento multicomponentes con propiedades mejoradas. Estas matrices deben permitir un óptimo confinamiento de residuos líquidos simulados de media y baja radioactividad (RLSMBR), de manera que se obtenga una primera barrera físico-química eficaz (inmovilización y acondicionamiento) de aislamiento del residuo de la biosfera [6].

Como se ha comentado en el apartado anterior, los cementos belíticos son buenos candidatos como alternativa a los cementos tradicionales en el diseño de matrices inmovilizadoras de residuos de media y baja radioactividad. En este sentido, los materiales sintetizados mediante la activación de residuos por vía hidrotermal tienen una importante aplicación en este ámbito. Pero además, es posible sintetizar mediante tratamiento hidrotermal distintos tipos de zeolitas que presentan una alta selectividad para los iones presentes en los residuos que se deben inmovilizar.

Por ejemplo, tal y como se ha detallado en el capítulo anterior, la zeolita Na-P1 gismondine se puede sintetizar de manera fiable a partir de una ceniza volante de bajo contenido en cal (CVB) mediante un proceso hidrotermal de 2 horas en NaOH 1M con una relación líquido/sólido de 3 y a una temperatura de 150°C. La Figura 4.a) muestra la estructura de esta fase y una imagen de microscopía electrónica de esta zeolita sintética que, entre otras características, presenta un alto grado de retención (83%) del ión Cs+, presente en la mayoría de los residuos de media y baja radiactividad.

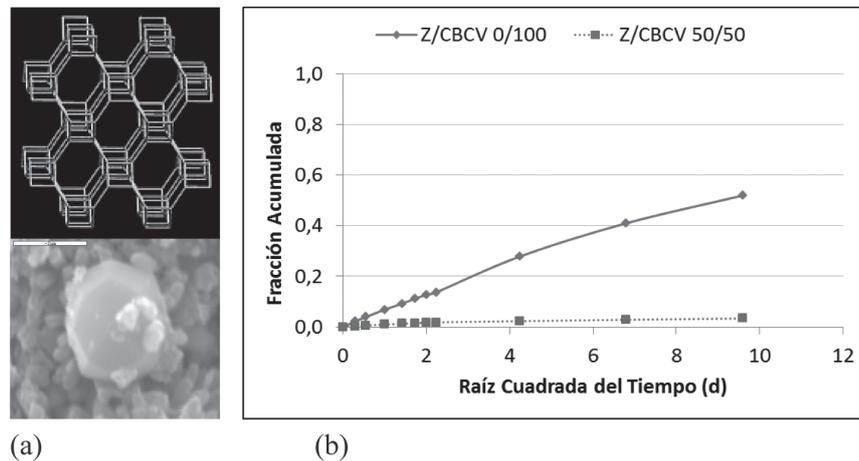


Figura 4.- a) Estructura de la zeolita NaP1 y micrografía de la zeolita sintetizada a partir de CVB. b) Fracción acumulada del ión cesio en matrices multicomponente.

La eficiencia para retener cesio ha sido estudiada por el grupo de Materiales Eco-eficientes en Construcción (MECONS) del Instituto de Ciencia de la Construcción Eduardo Torroja en nuevas matrices inmovilizadoras multicomponentes [7]. Para ello, se han diseñado matrices del cemento belítico CBCV descrito en el apartado anterior y matrices en las que se ha sustituido parcialmente el cemento belítico CBCV por zeolita tipo NaP1 gismondine ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) sintetizada en el laboratorio a partir de residuos. Las matrices se han denominado Z/CBCV-0/100 y Z/CBCV-50/50, respectivamente. Se han realizado ensayos de lixiviación de acuerdo a la norma americana ANSi/ANS 16.1-1986, en la que se definen los parámetros L y De. Los valores de L obtenidos para el caso del ion cesio son mayores de 6 en las dos matrices estudiadas (Tabla 1), lo que permite catalogarlas como buenas confinadoras del citado ión. La matriz con zeolitas presenta un valor de L mayor que la de cemento CBCV, mientras que el coeficiente De a los 5 días es del orden de  $4,9\text{e}-10$ , frente a  $2,7\text{e}-08$  en la matriz de cemento solo. Por otro lado, los datos de fracción acumulada de cesio obtenidos en la matriz Z/CBCV-0/100 (Figura 4.b) son superiores a los de la matriz con zeolitas, pero siempre muy inferiores a los de una matriz 100% cemento Pórtland. Estos datos aseguran una excelente inmovilización del ión cesio en las matrices base-cemento belítico reactivo de baja energía, que han sido sintetizadas a partir de la activación de residuos por vía hidrotermal.

$(\Delta t)n$ (s)	Z/CBCV-0/100		Z/CBCV-50/50	
	De ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	L	De ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	L
7,2E+03	5,3E-08	7,3	8,8E-10	9,1
2,5E+04	4,2E-08	7,4	9,6E-10	9,0
8,6E+04	3,8E-08	7,4	6,8E-10	9,2
1,7E+05	3,0E-08	7,5	4,3E-10	9,4
2,6E+05	3,7E-08	7,4	5,8E-10	9,2
3,5E+05	2,7E-08	7,6	4,9E-10	9,3
4,3E+05	1,8E-08	7,8	3,3E-10	9,5

Tabla 1.- Resultados de Lixiviación del ión cesio en las matrices Z/CBCV-0/100, Z/CBCV-50/50

## CONCLUSIONES

La conclusión general de los trabajos presentados en este capítulo es que la activación de residuos por vía hidrotermal permite desarrollar materiales que son susceptibles de ser empleados en la síntesis de materiales de construcción con propiedades mejoradas o bien con funcionalidades específicas. Cabe destacar las siguientes aplicaciones:

- La sustitución parcial de cemento por residuos activados por vía hidrotermal, que permite el desarrollo de materiales base cemento más eco-eficientes y con resistencias mecánicas a compresión más altas a edades muy tempranas (2 días de hidratación).
- El desarrollo de cementos belíticos de baja energía que, además de ser cementos más eco-eficientes, tienen propiedades mejoradas para el confinamiento de residuos radiactivos de baja y media actividad.
- La síntesis de zeolitas con capacidad para inmovilizar iones como el Cesio.
- El desarrollo de matrices multi-componentes con capacidades mejoradas en el campo de los materiales de la construcción.

En todos los casos se obtienen importantes ventajas asociadas con la valorización de un residuo que, de otro modo, se almacenaría en vertederos, con el consiguiente impacto negativo desde el punto de vista medioambiental, social y económico. Además, en comparación con los materiales de construcción convencionales, los materiales desarrollados mediante la activación hidrotermal de residuos son claramente más eco-eficientes puesto que se utilizan procesos de menor energía y se reduce el consumo de cemento Pórtland.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación a través de los proyectos PC10-39 dentro del Plan de Ciencia Tecnología e Innovación (PCTI) de Asturias y PB98-0516 del Consejo Interinstitucional de Ciencia y Tecnología (CICYT). También se agradece a la empresa CEASA (grupo ENCE-Navia) y a la central eléctrica Soto de Ribera por su participación y apoyo económico en dicho proyecto.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. JIMÉNEZ, G. PÉREZ, D. VELASCO, M. B. RUIZ, A. GUERRERO, *Eco-efficient cement obtained from ashes of a fluidized bed combustor*, Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Congress on Sustainable Construction and Eco-efficient Solutions (2013).
- [2] W. JIANG, D. M. ROY, *Hydrothermal processing of new fly ash cement*, Ceramic Bulletin, 71 (1992) 642-647.
- [3] A. GUERRERO, S. GOÑI, A. MACÍAS, M. P. LUXÁN, *Hydraulic Activity and Microstructural Characterization of New Fly Ash-Belite Cements Synthesized at Different Temperatures*, Journal of Materials Research, 14 (1999) 2680-2687.
- [4] W. MAZOUZI, L. KACIMI, M. CYR, P. CLASTRES, *Properties of low temperatura belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method*, Cement and Concrete Composites 53 (2014) 170-177.
- [5] A. GUERRERO, S. GOÑI, I. CAMPILLO, A. MORAGUES, *Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameter*. Environmental Science & Technology, 38 (2004) 3209-3213.
- [6] A. GUERRERO, M. S. HERNÁNDEZ, S. GOÑI, *Durability of Cement Based Materials in Simulated Radioactive Liquid Waste: Effect of Phosphate, Sulphate and Chloride Ions*, Journal of Materials Research, 13 (1998) 2151-2160.
- [7] A. GUERRERO, S. GOÑI, M. P. LORENZO, J. A. IBÁÑEZ, *Development of new cement based matrices for safe disposal of hazardous metals: cadmium and caesium*, Advances in Applied Ceramics, 112 (2013) 190-196.



## ÁRIDOS RECICLADOS Y GESTIÓN DE RCD (RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN)

José Ignacio Tertre Torán

Presidente de la Federación Española de RCD, FERCD

### INTRODUCCION

España cuenta con una legislación muy completa para el control de la correcta gestión de los RCD que a día de hoy no se aplica en numerosos Ayuntamientos, según el último informe realizado del sector comparando datos oficiales emitidos por las CC.AA., los vertidos ilegales de RCD superan el 50% en gran parte del territorio, esta cifra puede sorprendernos aún más, cuando se pretende la aproximación a los objetivos de las directivas de la UE horizonte 2020, que prevé que un 70% de los RCD se valoricen correctamente.

La tendencia europea avanza hacia una sociedad de reciclaje, las legislaciones de la UE cada vez están más comprometidas con esta idea, hecho que nos está llevando a cambiar la forma de proyectar y construir con un menor impacto sobre el entorno, menor coste medioambiental y energético, y utilizando materiales más duraderos y menos contaminantes, siendo aquí donde la correcta gestión de los residuos de construcción RCD, y la utilización de áridos y materiales reciclados cobra su sentido.

El compromiso con el medioambiente implica un uso sostenible de la energía y la utilización de materiales que generen menor huella ecológica, en nuestro caso el reciclaje de RCD ahorra en la extracción de recursos naturales y evita la contaminación que produce el vertido incontrolado.

La transformación de un residuo en un producto demanda un proceso de reciclaje acorde para la obtención de nuevos productos que cumpla las normativas de calidad fijadas y responda a los criterios de fin de residuo fijado por la directiva europea marco de residuos.

Debemos regular a través de las licencias de obras los flujos de residuos y fomentar su correcta gestión, en algunos países europeos haber alcanzado tasas de reciclaje por encima del 70%, ha significado, reducir la cantidad de vertidos ilegales en un 40% y una reducción drástica de la contaminación en el medio reduciéndose de un 15% a un 3%.

Fomentar e incentivar de manera efectiva el consumo de los áridos reciclados e innovar en nuevos usos, procesos y aplicaciones son también nuestros retos actuales para la mejora del sector.

### LEGISLACIÓN BÁSICA SOBRE RCD

La gestión de los RCD en España está legislada por el Real Decreto 105/2008 sobre gestión y tratamiento de residuos de construcción y demolición, y por la Ley 22/2011 sobre residuos y suelos contaminados que transpone la Directiva Europea Directiva 2008/98/CE sobre residuos.

- El Real Decreto 105/2008, establece la figura del Productor y el control de los RCD mediante el sistema de FIANZAS obligatorio con las licencias de obras, la mayoría de las CC.AA. tienen transposiciones del Real Decreto, pero son los Ayuntamientos quienes por medio de sus ordenanzas municipales deben aplicar sus disposiciones.
- Ley 22/2011 sobre residuos y suelos contaminados, todas las actividades en la que se utilizaran RCD, deben ser realizadas por un gestor autorizado de residuos, estas actividades incluyen la utilización de RCD en la restauración de huecos mineros.
- Directiva Europea 2008/98/CE sobre residuos, en el año 2020, el 70% de los RCD deben valorizarse correctamente en la UE

### AGENTES QUE INTERVIENEN

- Promotor de la obra, es el Titular de la Licencia y responsable final de la correcta gestión de los RCD, deberán presentar al Ayuntamiento el Estudio de Gestión de RCD con la solicitud de licencia, depositar la FIANZA y exigir a las empresas que ejecutan la obra, la correcta gestión de los RCD.

- Ayuntamiento, es la figura clave de funcionamiento del sistema, deberá exigir el cumplimiento legislativo sobre RCD en todas las obras, exigir y comprobar el estudio de gestión, calcular el coste de la FIANZA y no liberarlo hasta la comprobación del certificado firmado por un gestor autorizado.
- Contratista de la obra, es el encargado de ejecutar las obras y el poseedor de los residuos, deberán elaborar un Plan de Gestión de Residuos en el que se describan las actividades a realizar para garantizar la correcta gestión de los RCD, se comprometerán con el promotor a entregar los residuos en Planta Autorizada y le entregarán el certificado de correcta gestión.
- Transportista, es la empresa encargada del transporte de los RCD y de entregarlo a un Gestor ó Planta Autorizada, deberá ser una empresa autorizada para el transporte de RCD por la CCAA donde realice su actividad, y deberá entregar al Contratista el Certificado de Correcta Gestión.
- Gestor de Residuos en valorización y/o eliminación:, es la empresa autorizada y encargada para reciclar los RCD, deberá realizar las tareas de reciclaje y vertido según las condiciones de su autorización emitidas por su CCAA correspondiente y deberá emitir al Promotor el certificado de correcta gestión.
- Los gestores que solo realicen actividades de clasificación deberán además de emitir su certificado, entregar al promotor de la obra un certificado de la instalación de valorización y/o eliminación donde se haya hecho la gestión final de los RCD.

## PROCEDIMIENTO DE CONTROL PARA LA GESTIÓN DE LOS RCD

### ESTIMACIÓN DE LOS RCD QUE PRODUCE UNA OBRA

Para diferentes tipologías de Obra podemos estimar mediante ratios, el volumen de RCD que vamos a producir, se multiplican los m<sup>2</sup> de la intervención por el ratio asignado a la tipología y obtenemos una estimación de los m<sup>3</sup> de RCD que se van a producir.

	Tipología de obra	Ratio m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> RCD Total
1	Infraestructuras de Carreteras	1,56
2	Obras de reforma o rehabilitación	0,57
3	Construcción de obra de nueva edificación	0,14
4	Demolición completa de obra de fabrica	0,74
5	Demolición completa de estructura de hormigón	1,22
6	Demolición de naves industriales estructura Metal	1,26
7	Demolición de naves industriales estructura Hormigón	1.19

### CONTROL DE OBRAS CON PROYECTO TÉCNICO

1. Cuando se presenta una solicitud de Licencia de obras, el Ayuntamiento requiere al titular de la licencia (Productor) para que conjuntamente con el proyecto técnico, presente el Estudio de Gestión de RCD adaptado a los requisitos del RD/105/2008.
2. El Ayuntamiento en base a los RCD calculados en el estudio de gestión que presenta el promotor y tras comprobación Municipal, establecerá la FIANZA o Garantía Equivalente que responderá de la correcta gestión de los RCD que se produzcan en la obra (La comprobación municipal puede realizarse mediante revisión del Estudio de Gestión o de acuerdo con las tablas estimativas de producción de RCD. La finalidad de la fianza es disuasoria por lo que pueden admitirse desviaciones de +/- 20% entre la estimación de la cantidad y la certificación de correcta gestión que se presente).
3. El Ayuntamiento una vez depositada la fianza/aval por el promotor, otorga la Licencia de Obras.
4. El contratista deberá realizar un Plan de gestión de RCD de acuerdo con el Estudio de gestión de RCD del proyecto, entregará los RCD producidos a un Gestor Autorizado en operaciones de Valorización y/o Eliminación que emitirá un CERTIFICADO de Correcta gestión de la Obra.
5. El Titular de la Licencia o Promotor, presenta en el Ayuntamiento el Certificado del Gestor Autorizado para la devolución de la fianza. Es importante para los Productores que han

depositado su fianza, que a la hora de subcontratar la obra reflejen en sus contratos y pliegos con la empresa, su obligación de entregar los RCD en una instalación autorizada y la de contar con el certificado de correcta gestión en planta autorizada que le permitirá al Productor la devolución de la misma.

### CONTROL DE OBRAS MENORES DE REPARACIÓN DOMICILIARIA.

Las Obras menores son obras domiciliarias, en comercio u oficina, de sencilla técnica y escasa entidad que no precisan proyecto firmado por profesional titulado y que solo precisan ser notificadas en el Ayuntamiento con breve descripción de las obras y un presupuesto.



Figura 1: Planta de reciclaje de RCD mezclados.



Figura 2: Contenedor de obra con RCD contaminantes.

En el Real Decreto 105/2008 se da la potestad a los ayuntamientos para que ajusten a sus Ordenanzas municipales la gestión de los RCD producidos en obras menores. Los ayuntamientos que han adaptado sus ordenanzas a estas obras se han basado en dos opciones:

1. El Ayuntamiento, a la presentación del Acto Comunicado, puede establecer una FIANZA ÚNICA que garantice la correcta gestión de los RCD.
2. El Ayuntamiento puede fijar una fianza variable para obras menores en función del presupuesto presentado o en función de los m<sup>3</sup> de RCD estimados.

### PRODUCCIÓN DE ÁRIDOS Y MATERIALES RECICLADOS

Las Plantas de Reciclaje de RCD, producen en un 80% áridos y materiales reciclados para el sector de la construcción, además de recuperar en un 20% otros subproductos como maderas, metales y plásticos.

Medioambientalmente, esta producción ahorra en depósitos de RCD en vertedero, en la extracción de recursos naturales, ahorra en contaminación al medio, en transportes y, por tanto, en emisiones a la atmósfera, crea más de 2.000 puestos de trabajo directos, y permite el desarrollo de numerosos proyectos de innovación y nuevas aplicaciones con productos reciclados.

Las plantas separan la fracción pétreo de los RCD que transforman mediante diferentes tecnologías de reducción de tamaño, cribados, separación y limpieza de impurezas, etc., en nuevos productos para la construcción, principalmente áridos reciclados cuando estos cumplen los requisitos técnicos necesarios para una aplicación determinada, y otros materiales reciclados para otros usos como cubiertas ecológicas o rellenos o restauraciones, en estos últimos se ha demostrado que se consigue bajar la contaminación al medio de un 15% a un 2% cuando estos materiales proceden de gestores autorizados.

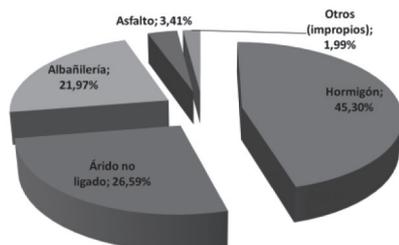


Figura 3: Composición de los RCD en España.



Figura 4: Planta de reciclaje de RCD.

La composición de los áridos reciclados en España refleja un alto porcentaje de hormigones y materiales cerámicos, además de áridos no ligados procedentes de excavaciones, esta composición y un tratamiento adecuado, dotan a los áridos reciclados de características óptimas y en muchos de los casos mejores que las de los áridos naturales.

Las plantas comercializan principalmente áridos reciclados para bases y sub-bases de carreteras, suelos, áridos para hormigones, encachados, etc. Para ello cuentan con sus sistemas de certificación y con marcado CE para sus productos y como herramienta de control de calidad a sus procedimientos.

## RECOMENDACIONES TÉCNICAS DE LA GUÍA ESPAÑOLA DE ÁRIDOS RECICLADOS

La Guía española de áridos reciclados establece seis Recomendaciones Técnicas para los áridos reciclados procedentes de RCD y a utilizar como:

<b>GEAR RT 01</b> Material Granular en Firmes Aplicaciones para Carreteras y Caminos, Bases, Sub-bases y Arcenes	Bases, Sub-bases y Arcenes, Tráfico T0	Bases, Sub-bases y Arcenes, Tráfico T1 T2	Bases, Sub-bases y Arcenes, Tráfico T3 T4	Bases, Sub-bases para Caminos Tráfico <T4
Índice de lajas	<35	<35	<35	<35
Partículas trituradas	100	≥75	≥50	≥25
Coficiente Los Ángeles	≥35	≥35	≥40	≥40
Límite líquido	No plástico	No plástico	No plástico	<25
Plasticidad	No plástico	No plástico	No plástico	<6
Equivalente de arena	>40	>40	>35	>30
Coficiente de limpieza	<2%	<2%	<2%	N.A
Terrones de arcilla	<1%	<1%	<1%	N.A
Matéria orgánica	≤0,2%	≤0,2%	≤0,2%	N.A
Compuestos de azufre	≤1%	≤1%	≤1%	≤1%
Sulfatos solubles en agua	≤0,5%	≤0,5%	≤0,5%	≤0,5%

<b>GEAR RT 02</b> Material Granular en Rellenos y Explanaciones Aplicaciones para terraplenes, explanaciones y rellenos diversos. Suelos seleccionados, adecuados, tolerables y marginales, Rellenos localizados, Rellenos localizados con material drenante.		Suelos Seleccionados para Terraplenes y Rellenos Localizados	Suelos Adecuados Terraplenes y Rellenos Localizados	Suelos Tolerables para Terraplenes	Suelos Marginables para Terraplenes	Suelos Localizados de Material Drenante
Tamaño máximo		-	<1%	-	-	<76 mm
Coficiente Los Ángeles		-	-	-	-	<45
Límite líquido		<30	<40	<65	-	No plástico
Plasticidad		<10	Si LL >30, IP >4	Si LL > 40, IP >0.73*(LL20)	Si LL >90, IP >0.73*(LL20)	No plástico
Equivalente de arena		-	-	-	-	30
CBR	Terraplén	Núcleo	>3	>3	>3	-
		Cimiento	>3	>3	>3	-
		Coronación	>5	>5	>5	>5
	Rellenos localizados		>10% >20% en el caso de trasdos de obra de fábrica	>10% >20% en el caso de trasdos de obra de fábrica	-	-
Explanada		>10% ó >20%	>5%	>3%	-	-
Asiento en ensayo de colapso		-	-	<1%	-	-
Hinchamiento libre		-	-	<3%	<5%	-
Materia orgánica		<0,2% <0,2% para ArMA	<1% <3% para ArMA	<2% <3% para ArMA	<5	-
Compuestos solubles en agua		<0,2% (Incl. Yeso) <1% si yeso	<0,2% (Incl. Yeso) <1% si yeso	<2% Yeso <5%	-	-
Sulfatos solubles en agua		-	-	<1%	-	-



GEAR RT 01. Material Granular en Firmes.



GEAR RT 02. Material Granular en Rellenos y Explanaciones.



GEAR RT 03  
Material tratado con Ligantes Hidráulicos en Firmes y Explanaciones.  
Suelocemento, Gravacemiento  
\*Consultar Guía Española de áridos Recicladlos. [www.fercd.es](http://www.fercd.es)



GEAR RT 04  
Material tratado con Ligantes Hidráulicos en Prefabricados  
Bordillos, Bovedillas, Bancos, Mobiliario, Bloques, etc.  
\*Consultar Guía Española de áridos Recicladlos. [www.fercd.es](http://www.fercd.es)

GEAR RT 05 Material Tratado con Ligantes Hidráulicos en Hormigones Hormigones estructurales <30 MPa Hormigones No estructurales <20 MPa Hor. de Limpieza >150 Kg/m <sup>3</sup> de cemento	Hormigones Estructurales <30 MPa	Hormigones NO Estructurales <20 MPa	Hormigones de Limpieza >150Kg Cemento
Tamaño mínimo	4mm	4mm	4mm
Índice de lascas	<35%	<35%	<35%
Contenido desclasificados inferiores	≤10%	≤10%	≤10%
Partículas pasan tamiz 4mm	≤5%	≤5%	≤5%
Composición	ArH, ARMh o ARMc	ArH, ARMh o ARMc	ArH, ARMh o ARMc
Partículas flotantes	≤2cm <sup>3</sup> /kg	≤2cm <sup>3</sup> /kg	≤2cm <sup>3</sup> /kg
Materiales bituminosos	≤1%	≤1%	≤1%
Impurezas (Plas, vidrio, netal, etc)	≤1%	≤1%	≤1%
Terrones de arcilla	≤0,25%	≤0,6%	≤0,6%
Absorción	≤9%	≤12%	≤12%
Coefficiente Los Ángeles	≤50	≤50	≤50
Perdida peso con sulfato magnésico	≤18%	≤18%	≤18%
Sulfatos solubles	≤0,8%	≤0,8%	≤0,8%
Cloruros totales	≤0,05%	≤0,05%	-
Compuestos de azufre	≤1%	≤1%	≤1%
Partículas ligeras	≤1%	≤1%	≤1%



GEAR RT 05  
Material tratado con Ligantes  
Hidráulicos en Hormigones.



GEAR RT 06  
Material tratado con Ligantes Hidráulicos en Hormigones Compactados con Rodillo.  
Aplicaciones para Capa de Rodadura, Base para Pavimentos,  
\*Consultar Guía Española de áridos Recicladlos. [www.fercd.es](http://www.fercd.es)



## RESIDUOS DE SANEAMIENTO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN

César Medina

Escuela Politécnica de Cáceres - Universidad de Extremadura (UEX)

Unidad Asociada de I+D+i "SOSMAT" entre el IETcc - UEX

### INTRODUCCIÓN

La gestión de los residuos procedentes de la actividad industrial constituye uno de los principales problemas a nivel mundial, cobrando especial relevancia aquellos residuos no biodegradables (residuos cerámicos, residuos de la construcción y demolición, etc.) que perduran en el tiempo, representando uno de los principales problemas medioambientales de las sociedades modernas [1]. En España, al igual que sucede en otros países, se están desarrollando distintos instrumentos en vía de reducir el volumen de residuos generados y enviados directamente a vertedero, reduciendo el espacio destinado a escombreras, el número de explotaciones mineras necesarias para suministrar la materia prima original, minimizando el impacto medio ambiental y favoreciendo la protección de unos recursos naturales cada vez más limitados. La valorización de estos residuos supone a las industrias generadoras de residuos importantes ahorros de tratamiento y de tasas de vertedero [2].

El sector cerámico español ocupa un papel importante a nivel mundial, siendo el segundo productor mundial (después de China) de azulejos y baldosas y el primero de la UE-27, y en el caso de la industria de aparatos sanitarios es el líder a nivel mundial, según datos del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio [3]. Además, señalar que en el territorio nacional se aglutinan el 26,11% del total de instalaciones productoras de productos cerámicos de la UE-27 [4].

Los residuos procedentes de la industria cerámica que se producen de forma inevitable, independientemente de la mejoras técnicas que se introduzcan en el proceso de fabricación, representan entre un 5-8% de la producción final según datos de los fabricantes. Indicar que en el 2008 la producción de los principales subsectores cerámicos ha sido en el caso del subsector de tejas y ladrillos de 20 millones de toneladas (según datos de HISPALYT), de baldosas y pavimentos (según ASCER) 495,2 millones de m<sup>2</sup> y cerámica sanitaria 7 millones de piezas, da una idea del volumen de residuos del que se está hablando [2].

El sector más adecuado para absorber estos residuos de naturaleza cerámica es el sector de la construcción y edificación, debido fundamentalmente a dos motivos: el primero de ellos son las cuantiosas cantidades de residuos que puede absorber y el segundo motivo, se debe a la gran panorámica que tiene en la confección de materiales.

La utilización de los residuos no biodegradables (cerámicos) como materia prima en la fabricación de materiales de construcción (morteros, hormigones, cementos, mezclas asfálticas, etc.) es habitualmente una solución viable desde un punto de vista económico-técnico [5], al mismo tiempo que permite introducir el concepto de "sostenibilidad" en este sector. Este hecho, favorecerá de forma sustancial a eliminar los tópicos o prejuicios de una gran parte de la sociedad, que ven a este sector como una amenaza hacia el medioambiente. La sostenibilidad es un concepto dinámico en el espacio y en el tiempo, y se consigue exclusivamente cuando existe un equilibrio entre los aspectos sociales, económicos y ambientales.

### INDUSTRIA CERÁMICA DE SANITARIOS EN ESPAÑA

La industria cerámica de sanitarios se caracteriza por el predominio de empresas de gran tamaño. La producción de este subsector en el 2007 llegó aproximadamente a las 7 millones de piezas cerámicas, habiendo mostrado en estos últimos años una tendencia a la baja en consonancia con la desaceleración experimentada en el sector de la construcción.

Las principales fases del proceso de producción de cerámica sanitaria se pueden resumir en: almacenamiento y preparación de la materia prima, moldeado, secado y vidriado, cocción y una serie de tratamientos posteriores.

Resultado de este proceso de producción se generan una serie de residuos sólidos que están formados, principalmente, por el material cerámico (figura 1) de desecho de las fábricas, que es aquella parte del producto final que es rechazado para la venta. El motivo de rechazo puede tener su origen en:

- Roturas y defectos dimensionales, que no afectan a las características intrínsecas del material cerámico.
- Defectos de cocción, por exceso (quemado) o por defecto (crudo), que se dan especialmente en hornos antiguos, que pueden afectar a sus características físico-químicas.

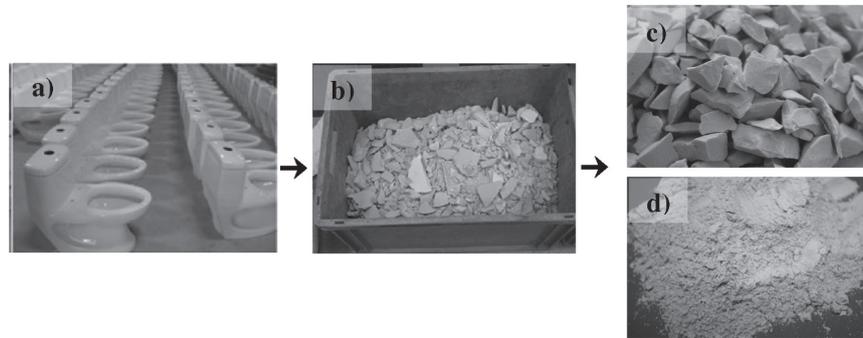


Figura 1: Residuos cerámico de aparatos sanitarios: a) Material rechazado en la industria; b) Material rechazado para ser enviado a vertedero; c) Árido grueso cerámico; y d) Fracción fina cerámica.

Debido a la ineficacia del proceso productivo, la generación de producto rechazado es inevitable, con independencia de las mejoras tecnológicas que se introduzcan. Este porcentaje, que no es apto para la venta, varía principalmente en función de los requisitos exigidos del producto final, oscilando según datos de fabricante entre un 7-8% de la producción total.

La composición química de los residuos de la industria cerámica sanitaria se caracteriza por presentar un fuerte carácter ácido, con predominio de sílice y alúmina (>80%), y también otros óxidos de forma minoritaria (óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de zirconio, etc.). En cuanto a su composición mineralógica, se caracteriza por estar compuesto por cuarzo, feldespatos, hematites y zircón principalmente [6, 7].

#### APLICACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICO EN EL SECTOR DE LA CONSTRUCCIÓN

El reciclado de este tipo de residuos cerámicos (teja, ladrillos, bloques, etc.) es una línea de investigación de gran interés a escala mundial, siendo muchos los investigadores que trabajan en esta temática. Este interés se fundamenta en las características que presentan este tipo de materiales que les hace tener una gran potencialidad y versatilidad a la hora de ser introducidos como materia prima en distintas aplicaciones del sector de la construcción, destacando las siguientes:

- a) **Adición activa para la fabricación de nuevos cementos eco-eficientes** aprovechando sus propiedades puzolánicas. Esta aplicación es desarrollada en otros capítulos del presente libro, destacando los trabajos realizados [8-11] por los investigadores del Grupo de Reciclado de materiales del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC).
- b) **Árido reciclado para la elaboración de hormigones.** La utilización de los residuos de origen cerámico en la fabricación de hormigones con fines estructurales y no estructurales [12-16] no se encuentra recogido en el Anejo 15 "Recomendaciones para la utilización de hormigones reciclados" y Anejo 18 "Hormigones de uso no estructural" de la Instrucción Española de Hormigón Estructural - EHE-08[17], respectivamente debido principalmente a las propiedades físico-mecánicas que presentan, haciendo especial hincapié a los valores que muestran su densidad y coeficiente de absorción de agua. Este último aspecto es el que genera una mayor limitación a la hora de su utilización, ya que este hecho se traduce en un aumento de la demanda de agua lo que repercute de forma negativa en las propiedades físicas, mecánicas y durables de los hormigones a lo largo de su vida de servicio.

A nivel internacional y nacional existe un creciente interés en el aprovechamiento de los residuos cerámicos como sustitutos parciales de los áridos naturales, bien como árido fino (tamaño máximo <4 mm) o árido grueso (tamaño máximo >4 mm), en la elaboración de hormigones lo que permitiría: a) disminuir la utilización de recursos naturales; b) dar una salida comercial a los residuos generados en la industria cerámica, con los consiguientes beneficios económico y medioambientales; y c) asentar las bases científicas y técnicas que permitan desarrollar una reglamentación internacional o nacional en cada estado miembro que incluya la posibilidad de emplear estas nuevas materias primas.

#### NUEVOS HORMIGONES RECICLADOS CON RESIDUO DE SANEAMIENTO

Las investigaciones llevadas a cabo por el Grupo de Reciclado de materiales del IETcc (CSIC) y del Grupo Materia de la UEX enmarcadas dentro de la unidad asociada de I+D+i "Sostenibilidad de materiales-

SOSMAT” han centrado su esfuerzo en los últimos años en estudiar la viabilidad de reutilizar de forma integral los residuos procedentes de la industria cerámica sanitaria en la fabricación y diseño de cementos (fracción fina) (véase figura 1d) y hormigones (fracción gruesa) más sostenibles y eco-eficientes (véase figura 1c), lo que ha dado lugar al desarrollo de una patente de ámbito nacional y europeo, así como a numerosas publicaciones en revistas de prestigio internacional [18, 19].

El hormigón se puede definir como un material poroso que está constituido por la mezcla homogénea de áridos (naturales y/o reciclados), agua, cemento y otros materiales (adiciones y/o aditivos) en distinta proporción, que deben de ser diseñados no sólo para que resistan las cargas o acciones mecánicas previstas sin que alcancen su estado límite de agotamiento, sino, también, para que resistan aquellas acciones ambientales de tipo físico o químico que puedan deteriorar este material (fisuras, cambios microestructurales, etc.) reduciendo considerablemente su vida de servicio o exigiendo para su conservación un costo importante de mantenimiento o reparación.

Los áridos empleados en la fabricación de los hormigones deben de cumplir unos requisitos físicos y mecánicos recogidos en el capítulo VI “Materiales” de la EHE-08 [17]. En los estudios realizados se observa claramente que el árido reciclado, obtenido de la trituración de los aparatos cerámicos sanitarios mediante una machacadora de mandíbulas, cumple con los requisitos exigidos por la normativa vigente de áridos para hormigones, presentando pequeñas diferencias con el árido grueso natural (tabla 1).

Propiedad	Grava	Cerámica	Límite establecido por la EHE-08
Densidad (kg/dm <sup>3</sup> )	2,63	2,39	-
Coefficiente de absorción de agua (%)	0,23	0,55	<5
Índice de lajas (%)	3	23	<35
Coefficiente “Los Ángeles”	33	20	<40

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas del árido cerámico reciclado.

En la misma, se pone de relieve que la densidad del árido de origen cerámico es inferior al árido natural, lo que provocará que los hormigones reciclados sean un poco más ligeros que los hormigones convencionales. Respecto al coeficiente de absorción del árido reciclado es superior al que presenta la grava, habiéndose observado posteriormente que esta mayor absorción no se traduce en un descenso de la trabajabilidad de estos hormigones en puesto de obra. En cuanto a la forma evaluada según el índice de lajas, se observa una gran diferencia entre ambos áridos como consecuencia del proceso de machaqueo del residuo original que da lugar a áridos con aristas más marcadas y formas irregulares. Finalmente, se observa que el árido cerámico presenta un valor superior de resistencia a la fragmentación que el árido natural, lo que se traducirá en hormigones con unas mayores prestaciones mecánicas en función de otros factores (porosidad, interfase árido grueso/pasta, etc.) [20, 21].

La influencia que tiene la incorporación de estos áridos reciclados, sustituyendo de forma parcial (20% y 25%) los áridos gruesos convencionales, se estudia mediante la caracterización mecánica y microestructural de los hormigones reciclados en comparación con un hormigón convencional [20, 21]. Los resultados obtenidos (figura 2) ponen de relieve el efecto positivo que tiene la incorporación de esta tipología de residuos sobre las propiedades mecánicas (resistencia a compresión y tracción) de los hormigones, experimentando un incremento de la resistencia a medida que aumenta el porcentaje el contenido del residuo cerámico de sanitarios.

En cuanto a su morfología, se observa que la presencia de este nuevo árido no afecta negativamente a la formación y morfología de las fases hidratadas comunes del cemento (geles C-S-H, portlandita, etc.) [20]. Respecto a la caracterización microestructural de los nuevos hormigones, debemos de hacer hincapié a dos aspectos: a) las propiedades micro-elásticas y el espesor de la interfase árido cerámico reciclado/pasta se mantienen prácticamente constantes[22]; y b) existe un ligero incremento de la porosidad total y un refinamiento del sistema poroso con el porcentaje de sustitución.

Posteriormente, se estudió la penetración de agua bajo presión de los hormigones con el objetivo de evaluar si la estructura porosa de los nuevos hormigones es suficientemente impermeable al agua [23]. Los resultados obtenidos muestran que la profundidad máxima (figura 3) de penetración se mantiene prácticamente constante independientemente del porcentaje de árido cerámico reciclado, mientras que la profundidad media experimenta un ligero incremento con el nuevo árido; encontrándose estos valores por debajo de los límites exigidos en el apartado 37.3.3. “Impermeabilidad del hormigón”de la EHE-08 [17].

Finalmente, se investigó el efecto que tiene la incorporación de estos residuos en las propiedades lixiviantes de los hormigones reciclados observándose que la concentración de todos los elementos lixiviados se encuentra por debajo de los límites máximos establecidos por la normativa vigente de las aguas destinadas para el consumo humano [24].

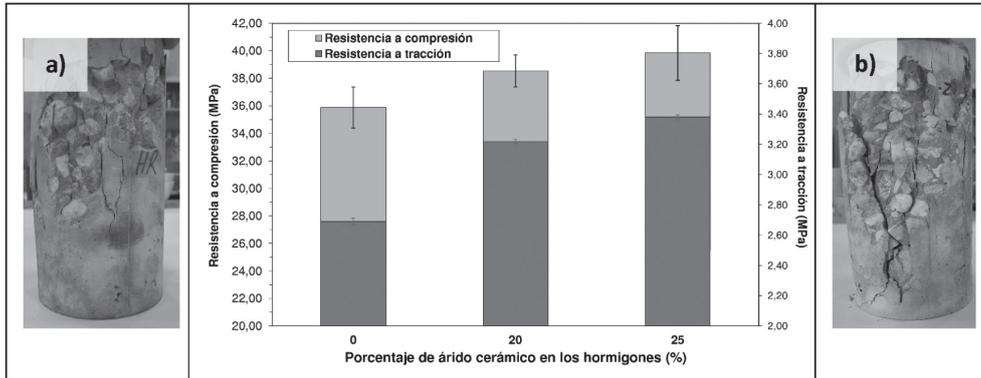


Figura 2: Comportamiento mecánico de los hormigones: a) Rotura a compresión del hormigón con un 0% de árido cerámico; y b) Rotura a compresión del hormigón con un 25% de árido cerámico.

## CONCLUSIONES

Las actuales políticas de gestión de residuos desarrolladas a nivel europeo, nacional y autonómico, junto con la presión medioambiental existente actualmente suscita la necesidad de buscar nuevas e innovadoras aplicaciones dentro del sector de la construcción que absorban el volumen de residuos generados en las actividades industriales. Sin embargo, la falta de una reglamentación, de una escasa formación de los profesionales y de una escasa experiencia en la reutilización de residuos dentro de la construcción supone una dificultad en la implantación de la reutilización de esta tipología de residuos.

Los hormigones que incorporan de una forma parcial árido cerámico reciclado procedente de la industria cerámica de sanitarios cumplen con los requisitos mecánicos, durables y lixiviantes exigidos por la normativa vigente. Por lo tanto, estos nuevos hormigones eco-eficiente podrían ser empleados para diferentes aplicaciones prácticas (depósitos de agua potable, estructura de hormigón, etc.) dentro de la ingeniería civil y de la edificación, con las consiguientes ventajas económicas, sociales y medioambientales que ello supondría.

## AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación del proyecto de investigación (BIA 2010-21194-C03-01) y a la Junta de Castilla y León por la concesión de la beca pre-doctoral, que han permitido obtener los resultados expuestos.

## REFERENCIAS

[1] HALICKA, A., OGRONIK, P., ZEGARDLO, B. *Using ceramic sanitary ware waste as concrete aggregate*. Construction and Building Materials. 2013;48:295-305.

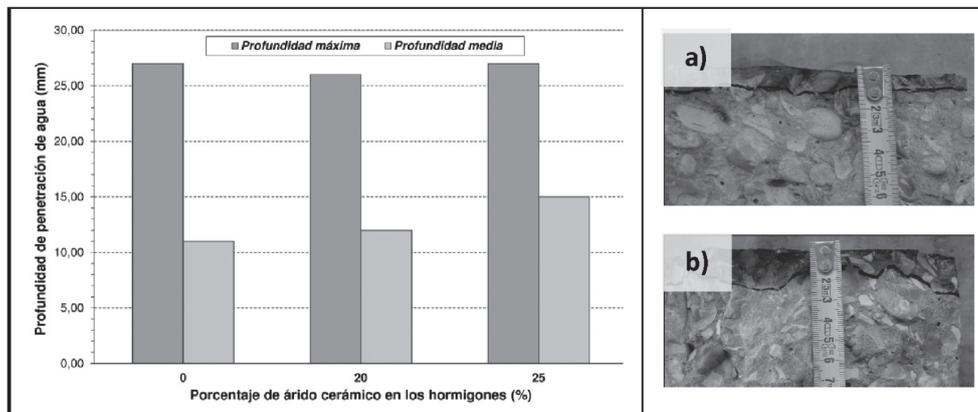


Figura 3: Penetración de agua bajo presión: a) Frente penetración del hormigón con un 0% de árido cerámico; y b) Frente de penetración del hormigón con un 25% de árido cerámico.

- [2] MEDINA MARTÍNEZ, C. *Comportamiento de hormigones con árido cerámico reciclado: estudio físico-mecánico, microestructural y de durabilidad*. León: Universidad de León; 2011.
- [3] SUBDIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS Y PLANES DE ACTUACIÓN. *Fichas Sectoriales 2009* [en línea]. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio; 2009. <http://www.mityc.es/es-ES/Paginas/index.aspx> [Consulta: 30 de Junio de 2014].
- [4] FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SYSTEMS AND INNOVATION RESEARCH ÖKO-INSTITUT. *Methodology for the free allocation of emission allowances in the EU ETS post 2012*. Sector Report for the Ceramics Industry: European Commission; November 2009.
- [5] EIRAS, J. N., SEGOVIA, F., BORRACHERO, M. V., MONZÓ, J., BONILLA, M., PAYÁ, J. *Physical and mechanical properties of foamed Portland cement composite containing crumb rubber from worn tires*. *Materials & Design*. 2014;59:550-7.
- [6] MEDINA, C., JUAN, A., FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., MORÁN, J. M., GUERRA, M. I. *Characterization of concrete made with recycled aggregate from ceramic sanitary ware*. *Materiales de Construcción*. 2011;61:533-46.
- [7] MEDINA, C., SÁNCHEZ, M. I., FRÍAS, M., SANJUÁN, M. A. *Using Ceramic Materials in Ecoefficient Concrete and Precast Concrete Products*. In: Sikalidis AC, editor. *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. Rijeka, Croatia 2011. p. 533-50.
- [8] SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., MARÍN, F., RIVERA, J., FRÍAS, M. *Morphology and properties in blended cements with ceramic wastes as a pozzolanic material*. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89:3701-5.
- [9] SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M., RIVERA, J., MARÍN, F. P. *Waste products from prefabricated ceramic materials as pozzolanic addition*. 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa 2003.
- [10] SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M. *The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars*. *Cement and Concrete Research*. 1996;26:203-13.
- [11] ASENSIO, E., FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., MEDINA, C. *Design of new cement matrixes based on construction and demolition waste*. In: Sevilla Uo, editor. 1<sup>st</sup> International & 3<sup>rd</sup> National Congress on Construction Sustainable and Eco-Efficient Solutions. Sevilla (Spain) 2013.
- [12] DE BRITO, J., PEREIRA, A. S., CORREIA, J. R. *Mechanical behaviour of non-structural concrete made with recycled ceramic aggregates*. *Cement & Concrete Composites*. 2005;27:429-33.
- [13] CORREIA, J. R., DE BRITO, J., PEREIRA, A. S. *Effects on concrete durability of using recycled ceramic aggregates*. *Materials and Structures*. 2006;39:169-77.
- [14] SENTHAMARAI, R. M., MANOHARAN, P. D., GOBINATH, D. *Concrete made from ceramic industry waste: Durability properties*. *Construction and Building Materials*. 2011;25:2413-9.
- [15] BINICI, H. *Effect of crushed ceramic and basaltic pumice as fine aggregates on concrete mortars properties*. *Construction and Building Materials*. 2007;21:1191-7.
- [16] MEDINA, C., ZHU, W. Z., HOWIND, T., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M. *Influence of mixed recycled aggregate on the physical-mechanical properties of recycled concrete*. *Journal of Cleaner Production*. 2014;68:216-25.
- [17] COMISIÓN PERMANENTE DEL HORMIGÓN. *Instrucción Hormigón Estructural. EHE-08*. Primera Edición. Madrid: Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, 2008.
- [18] MEDINA, C., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M. *Freeze-thaw durability of recycled concrete containing ceramic aggregate*. *Journal of Cleaner Production*. 2013;40:151-60.
- [19] MEDINA, C., FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., THOMAS, C., POLANCO, J. A. *Gas permeability in concrete containing recycled ceramic sanitary ware aggregate*. *Construction and Building Materials*. 2012;37:597-605.
- [20] MEDINA, C., FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. *Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate*. *Construction and Building Material*. 2012;21:112 - 8.
- [21] MEDINA, C., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M. *Reuse of sanitary ceramic wastes as coarse aggregate in eco-efficient concretes*. *Cement and Concrete Composites*. 2012;34:48-54.
- [22] MEDINA, C., ZHU, W., HOWIND, T., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M. *Influence of interfacial transition zone on engineering properties of the concrete manufactured with recycled ceramic aggregate*. *Journal of Civil Engineering and Management*. 2013, doi:10.3846/13923730.2013.802727.
- [23] MEDINA, C., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M. *Properties of recycled ceramic aggregate concretes: Water resistance*. *Cement & Concrete Composites*. 2013;40:21-9.
- [24] MEDINA, C., FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. *Leaching in concretes containing recycled ceramic aggregate from the sanitary ware industry*. *Journal of Cleaner Production*. 2014;66:85-91.



## FIBROCEMENTOS ECOEFICIENTES PARA LA CONSTRUCCIÓN MÁS SOSTENIBLE

Holmer Savastano Jr.; Gonzalo Mármol; Michelle S. Rodrigues; Sérgio F. Dos Santos

a) Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos-FZEA, Universidade de São Paulo-USP

b) Departamento de Materiais e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista-UNESP

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años existe un interés especial por el uso de fibras de origen vegetal para su aplicación en “composites”. En la producción del fibrocemento el empleo de este tipo de fibras como refuerzo ya se está utilizando junto a fibras sintéticas en el caso de cura al aire o como el único refuerzo en el caso de cura por autoclave. Diferentes tipos de fibras se han utilizado entre las que cabe destacar las fibras de acero, la fibra de vidrio, las fibras sintéticas y las fibras de origen vegetal vírgenes o recicladas (Tabla 1).

Fibra	Diámetro (µm)	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	Módulo de elasticidad (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación de ruptura (%)
Acero	5-500	7840	200	500-2000	0,5-3,5
Vidrio	9-15	2600	70-80	2000-4000	2,0-3,0
Carbono (alta resistencia)	9	1900	230	2600	1,0
Polipropileno fibrilado	20-200	900	5-77	500-750	8,0
Sisal	10-50	1500	15	800	3,0
Matriz de cemento	**	2500	10-45	0,04	0,02

Tabla 1.- Propiedades de los distintos tipos de fibra como material de refuerzo (Bentur, Mindess 1990).

Algunas ventajas y desventajas del uso de fibras vegetales en comparación con otros tipos de fibra como elementos constructivos se destacan a continuación.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>Baja densidad real (1.3–1.5 g/cm<sup>3</sup>) y aparente (0.4–1.5 g/cm<sup>3</sup>), lo que supone una mayor resistencia específica (0.1–3.0 GPa), y rigidez específica (1.1–80.0 GPa) que las fibras de vidrio, lo que resulta especialmente beneficioso en elementos donde se desea rigidez a flexión [Fonseca <i>et al</i> 2013].</li> <li>Excelentes propiedades aislantes tanto acústicas como térmicas para aplicaciones constructivas.</li> <li>Gran disponibilidad de morfologías.</li> <li>Recurso renovable, donde la producción del material requiere de una energía reducida con inmovilización de dióxido de carbono tras una liberación de oxígeno al medio.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Propiedades heterogéneas en función de condiciones climáticas variables.</li> <li>Material hidrófilo con absorción elevada de humedad, comúnmente superior a 50-100%, lo que supone una hinchazón.</li> <li>Limitaciones en la temperatura de procesado.</li> <li>Precios variables dependiendo de las cosechas o políticas agrarias.</li> <li>Baja estabilidad debido a la degradación en ambientes alcalinos o sujetos a ataque biológico.</li> </ul>

Fibra	Vidrio	Lino	Cáñamo	Yute	Ramio	Coco	Sisal
Precio bruto/kg (\$)	1.3	1.5	0.6 - 1.8	0.35	1.5 - 2.5	0.25 - 0.5	0.6 - 0.7

Tabla 2.- Relación de precio de los distintos materiales de refuerzo en bruto por unidad de peso (Savastano, Santos, Agopyan, 2009).

Las fibras vegetales de refuerzo en compuestos elaborados con matrices de cemento Pórtland experimentan un proceso de envejecimiento acelerado cuando dichos compuestos se someten a ambientes húmedos, produciéndose una pérdida de resistencia y tenacidad. El proceso de degradación se debe a la mineralización y descomposición alcalina de las fibras de refuerzo y supone una disminución de

la resistencia a tracción de las mismas y una reducción de la tensión de adherencia fibra-matriz después en estado pos-fisurado. El proceso de mineralización es el resultado de la migración de los productos de hidratación del cemento Pórtland, principalmente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hacia la estructura de la fibra. Diversos estudios existentes, [Mohr *et al* 2005, 2006; Melo Filho *et al* 2013; Wei *et al* 2014] han abordado el problema de la durabilidad de las fibras cuando se emplean en matrices de cemento y se han propuesto medidas para contrarrestar el proceso de mineralización y de descomposición alcalina de las fibras. Las diferentes medidas adoptadas están dirigidas en última instancia a reducir la cantidad de hidróxido cálcico presente en las matrices. De entre estas medidas cabe ser destacadas:

1. Sustitución parcial del cemento Pórtland por materiales puzolánicos;
2. Empleo de matrices de baja alcalinidad;
3. Carbonatación de las matrices de cemento Pórtland.

### 1.- SUSTITUCIÓN PARCIAL DEL CEMENTO PÓRTLAND POR MATERIALES PUZOLÁNICOS

La interfase, región de la matriz alrededor de la fibra, tiene una porosidad elevada provocando una acumulación de agua, que junto a una gran concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , propicia una gran alcalinidad, con valores de pH superiores a 13 [Agopyan & Savastano Jr, 2003]. Este elevado nivel de alcalinidad puede comprometer las prestaciones mecánicas del compuesto de fibrocemento, como consecuencia de la degradación de la fibra vegetal.

Con el fin de reducir la alcalinidad del medio se emplearon cenizas de paja de caña de azúcar (CPCA) en matrices cementantes con fibras de bagazo de caña [Rodrigues *et al.*, 2013]. Los compuestos se fabricaron con una sustitución en peso del 20% de cemento por CPCA. Los compuestos de este estudio se sometieron a un proceso de curado durante 28 días, y posteriormente a un proceso de degradación acelerada. Las Figuras 1A y 1B muestran las curvas típicas de tensión-deformación de los compuestos a 28 días de curado y después de ciclos de envejecimiento acelerado, respectivamente.

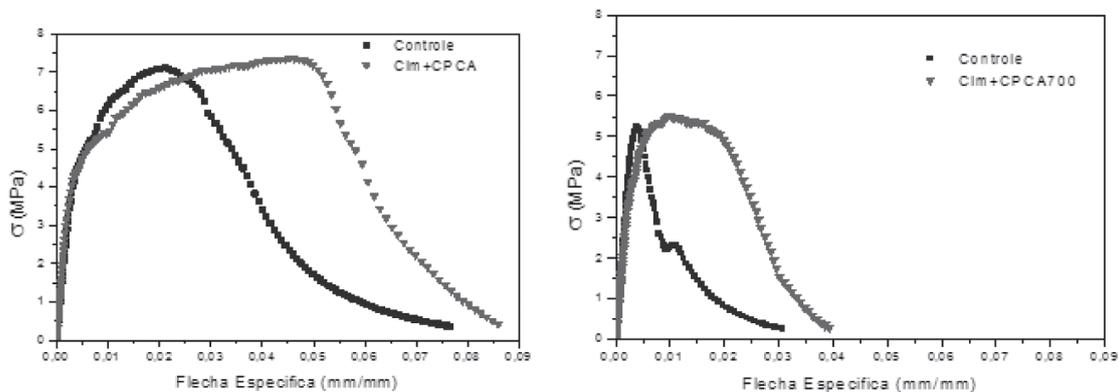


Figura 1.- Curvas típicas de tensión-deformación específica A) a 28 días de edad, B) después de tratamiento de envejecimiento acelerado (Rodrigues *et al.*, 2013).

Los compuestos control y con CPCA no presentaron diferencia estadísticamente significativa con relación al módulo de rotura (MOR) e al límite de proporcionalidad (LOP), a 28 días de edad. El MOR está relacionado con el refuerzo de fibra en la matriz cementante, mientras que el LOP indica la tensión máxima alcanzada en la región elástica antes de la aparición de la primera fisura en la matriz. La relación MOR/LOP ofrece una idea del grado de contribución de las fibras vegetales en la resistencia total a flexotracción. El compuesto con CPCA mostró valores de MOR/LOP superiores a las muestras control. En relación a la energía específica (EE), que es una propiedad que permite evaluar la resistencia al impacto y la contribución en la tenacidad de las fibras en el conjunto del compuesto, se puso de manifiesto que los compuesto con CPCA presentaron valores un 50% mayores que para las muestras de control. De este modo, cabe concluir que el uso de CPCA supuso una mejora en cuanto a preservación debido a la reducción de la alcalinidad y a adherencia entre fibra y matriz más efectiva.

Tras un tratamiento de envejecimiento acelerado, con 100 ciclos de inmersión y secado (cada ciclo corresponde al material inmerso en agua durante 170 min y 10 min de intervalo y después un calentamiento a 70 grados durante 170 min), y según lo esperado, los compuestos presentaron valores más reducidos

de MOR y EE. Sin embargo, los compuestos con CPCA presentaron una relación MOR/LOP un 40% mayor comparado con las muestras control, mostrando así una protección diferencia de la fibra vegetal en el compuesto.

## 2.- EMPLEO DE MATRICES DE BAJA ALCALINIDAD

Una solución adicional al uso de materiales puzolánicos es el empleo de materiales conglomerantes de baja alcalinidad, para reducir la exposición a ambientes agresivos en edades tempranas. Un ejemplo es la sustitución del cemento por yeso (en un 50%) a la par que se adicionan materiales puzolánicos (ceniza volante) con las siguientes formulaciones para las matrices [Mármol *et al* 2013]. Para este ensayo el material de refuerzo empleado fue pulpa celulósica procedente de la dispersión acuosa de papel kraft y sacos de cemento.

Composite	Porcentaje en masa (% w/w)			Tipo de puzolana
	Cemento	Yeso	Puzolana	
F1	15	50	35	CV <sup>#</sup>
F2	20	50	30	CV <sup>#</sup>
F3	15	50	35	FC3R <sup>&amp;</sup>
F4	20	50	30	FC3R <sup>&amp;</sup>

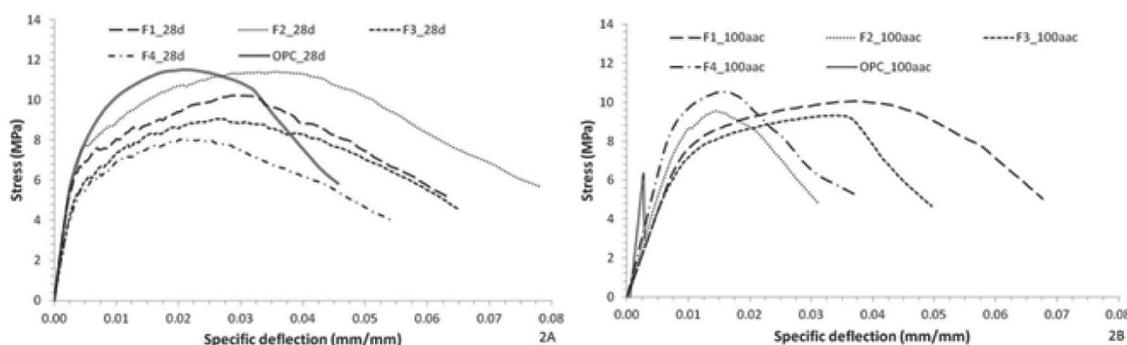
Tabla 3.- Formulación de las matrices de baja alcalinidad # CV: Ceniza Volante; & FC3R: Catalizador de Craqueo Catalítico.

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 4, todas las muestras con matrices de baja alcalinidad presentan un mejor desempeño mecánico después de ser sometidas a un proceso de envejecimiento acelerado (100 ciclos). Mientras que los especímenes con matrices 100% cemento Pórtland sufren una pérdida acusada tanto de la resistencia máxima (de 11,8 para 6,3 MPa) como de la energía específica (2,99 para 0,06 kJ), las matrices de baja alcalinidad provocan un aumento de la resistencia y conservan mejor la energía específica.

Muestras	MOR (MPa)		LOP (MPa)		EE (J/m <sup>2</sup> )		MOE (GPa)		LOP/MOR	
	28 días	100 cea	28 días	100 cea	28 días	100 cea	28 días	100 cea	28 días	100 cea
F1	10,34±1,85	10,36±2,16	6,00±1,58	5,51±1,17	3,69±0,91	3,61±0,84	12,22±1,39	4,87±0,93	0,57±0,078	0,58±0,030
F2	11,72±3,07	10,09±3,50	5,70±2,67	7,02±3,29	5,27±1,62	1,93±0,64	12,67±2,20	5,12±1,62	0,54±0,064	0,64±0,079
F3	9,35±1,91	9,92±1,54	4,11±1,83	5,69±1,40	4,04±1,64	2,87±0,27	9,12±0,99	4,75±0,88	0,51±0,096	0,57±0,075
F4	7,90±1,84	10,87±1,71	4,41±1,78	6,73±1,18	2,77±0,36	2,17±0,81	8,34±1,67	5,87±0,71	0,49±0,134	0,62±0,074
OPC	11,77±1,21	6,34±2,13	5,30±0,40	5,88±2,43	2,99±0,73	0,06±0,03	12,07±0,45	12,47±2,29	0,45±0,054	0,97±0,022

Tabla 4.- Propiedades mecánicas de los compuestos (cea = ciclos de envejecimiento acelerado).

Estos comportamientos se reflejan mejor en las Figuras 2A y 2B donde se representan las gráficas tensión/deformación específica para todas las formulaciones empleadas a 28 días de edad (2A) y después de ser sometidas a 100 ciclos de envejecimiento acelerado (2B).



Figuras 2A y 2B.- Curvas tensión-deformación específica para las muestras a 28 días de edad y tras 100 ciclos de envejecimiento acelerado.

Sin embargo, a la vista de los resultados de los ensayos físicos que se muestran en la Tabla 5, puede apreciarse como estos materiales pierden su densidad tras el proceso de envejecimiento. Este fenómeno

puede asociarse a la composición química de las matrices alternativas, pues presentan un alto contenido en yeso el cual es altamente soluble en agua. Considerando que el tratamiento de envejecimiento acelerado empleado es una sucesión continuada de ciclos de humedad-secado, las diferentes matrices pueden haber sufrido un proceso de lixiviado. Este fenómeno, a pesar de la eficiencia de estos conglomerantes para proteger las fibras de un ambiente más agresivo, imposibilita este tipo de matriz para su uso en ambientes húmedos que es donde precisamente las fibras vegetales sufren más acusada degradación.

Muestras	Absorción de agua (% w/w)		Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )		Porosidad aparente (% v/v)	
	28 días	100 cea	28 días	100 cea	28 días	100 cea
F1	49.80±1.47	46.66±0.19	1.34±0.04	1.27±0.00	37.09±2.27	36.81±0.26
F2	50.12±0.94	51.61±4.26	1.40±0.13	1.13±0.10	35.91±2.56	46.17±7.96
F3	54.08±0.91	48.13±4.26	1.19±0.02	1.15±0.06	45.50±1.33	41.94±5.88
F4	51.88±4.00	53.77±0.90	1.25±0.12	1.09±0.04	41.88±7.60	49.48±2.67
OPC	28.45±.069	27.29±0.44	1.65±0.04	1.68±0.01	17.25±0.86	16.28±0.18

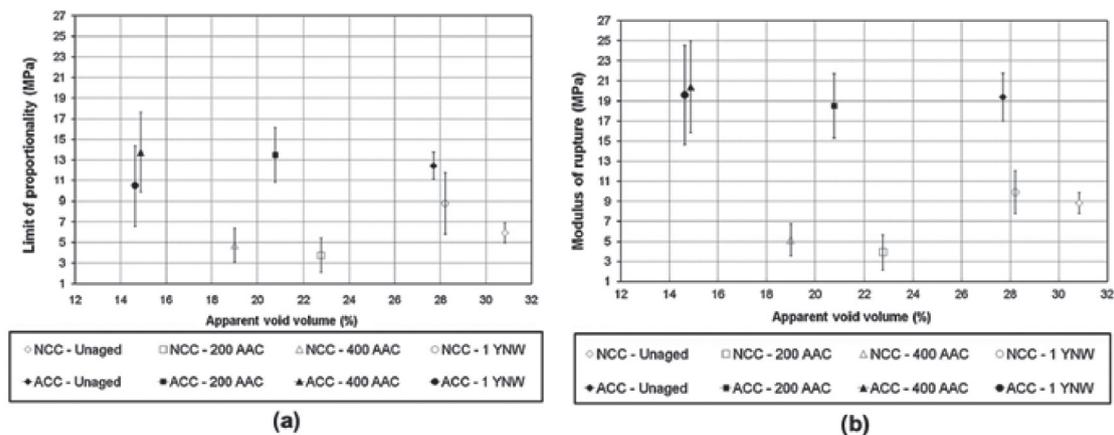
Tabla 5.- Propiedades físicas de los compuestos (cea = ciclos de envejecimiento).

### 3.- CARBONATACIÓN DE MATRICES DE CEMENTO PÓRTLAND

Con el propósito de mejorar la durabilidad de los compuestos, la carbonatación se presenta como una opción viable dado que permite reducir la alcalinidad de la matriz debido a una disminución del contenido de hidróxido cálcico.

Almeida *et al* (2003) trabajaron con compuesto con pulpa celulósica de eucalipto sin blanquear con dos tipos de curado: sin carbonatar (NCC) y con carbonatación acelerada (ACC). Las muestras permanecieron durante 2 días en cámara climática a 60°C y 90% de humedad relativa. Acabo de este período de curado, se liberaron ciclos de CO<sub>2</sub> en las muestras hasta completar la carbonatación. Además, se evaluó la durabilidad de los materiales. Las muestras se expusieron a la intemperie durante un año (YNW) y se sometieron a 200 ciclos de inmersión-secado (200 AAC), y también a 400 ciclos de inmersión-secado (400 AAC). Los materiales que se curaron tan sólo a 28 días y no recibieron ningún tratamiento adicional se demoninaron "unaged". Las Figuras 3A y 3B muestran los valores medios de los resultados de los ensayos mecánicos.

A partir de las figuras se observa que la disminución de la porosidad contribuye considerablemente en el aumento de las propiedades mecánicas de las matrices carbonatadas. El MOR de la muestra envejecida en ambiente natural y carbonatada (ACC-1YNW) es el doble del valor obtenido por la muestra envejecida en ambiente sin carbonatar (NCC-1YNW). Todos los compuestos carbonatados presentan valores medios de MOR y LOP superiores a los compuestos que no pasaron por un proceso de carbonatación. Los valores de densidad fueron superiores para los compuestos carbonatados, lo que denota un proceso de densificación de la matriz. Se puede concluir que la carbonatación acelerada puede considerarse viable para producir compuestos reforzados con pulpa celulósica de eucalipto.



Figuras 3A y 3B.- Propiedades mecánicas en función de la porosidad aparente (a) límite de proporcionalidad y (b) módulo de rotura (MOR). Almeida *et al.* (2013).

## CONCLUSIONES

En vista de los estudios realizados hasta la fecha, la adecuación de las matrices cementantes para reducir su alta alcalinidad y así garantizar una mejor preservación de las fibras como refuerzo se muestra como una vía interesante. Por otra parte, como también queda de manifiesto, existen diferentes alternativas para abordar esta cuestión mediante el uso de residuos industriales: bien mediante el uso de fibras celulósicas de desecho o a través de subproductos industriales que ayuden a reducir el contenido de cemento Pórtland en las matrices cementantes. De este modo, en la actualidad, se están desarrollando trabajos encaminados a ofrecer soluciones técnicas que permitan aprovechar las fibras vegetales como refuerzo a la par que puedan obtener matrices cementantes más eficientes desde un punto de vista ambiental.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo institucional y financiero de FAPESP y CNPq, así como la inestimable colaboración de INFIBRA/IMBRALIT. También agradecen el apoyo estratégico en marcha por medio del proyecto de colaboración que se ha firmado dentro del programa CSIC i-LINK+ (FAPESP-CSIC 2013/50790-8).

## BIBLIOGRAFÍA

AGOPYAN, V.; SAVASTANO JR., H. *Compositos cimentícios reforçados com fibras vegetais e suas aplicações*. In: Tecnologia e materiais alternativos de construção. Freire, W. J.; Beraldo, A. L. (coord). Campinas: UNICAMP, 2003. P.121-142.

ALMEIDA, A. E. F. S., TONOLI, G. H. D., SANTOS, S.F., SAVASTANO JR, H. *Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age*. Cement & Concrete Composites, v.42, p. 49-58, 2013.

BENTUR, A.; MINDESS, S.; Fibre Reinforced Cementitious Composites. Taylor & Francis (1990).

FONSECA, A. S.; MORI, F. A.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO JUNIOR, H.; FERRARI, D. L.; MIRANDA, I. P. A. *Properties of an Amazonian vegetable fiber as a potential reinforcing material*. Industrial Crops and Products 47 (2013) 43-50.

MÁRMOL, G.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. *Mechanical and physical performance of low alkalinity cementitious composites reinforced with recycled cellulosic fibres pulp from cement kraft bags*. Industrial Crops and Products 49 (2013) 422-427.

MELO FILHO, J. A.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement. Cement & Concrete Composites 40 (2013) 30–39.

MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. *Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber-cement composites*. Cement and Concrete Research 36 (2006) 1240–1251.

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. *Durability of kraft pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling*. Cement & Concrete Composites 27 (2005) 435–448.

RODRIGUES, M. S.; BERALDO, A. L.; SAVASTANO JR, H.; SANTOS, S. F. *Cinza de palha de cana de açúcar como adição mineral em fibrocimento*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental., v.17 (12), p. 1347-1354, 2013.

SAVASTANO JR., H.; SANTOS, S. F.; AGOPYAN, V. *Chapter 3- Sustainability of vegetable fibres in construction*. Sustainability of Construction Materials. A volume in Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering (2009), Pages 55-81.

WEI, J; MEYER, C. *Improving degradation resistance of sisal fiber in concrete through fiber surface treatment*. Applied Surface Science 289 (2014) 511– 523.



## AVANCES RECIENTES EN EL USO DE ÁRIDO SIDERÚRGICO PROCEDENTE DE LA VALORIZACIÓN DE ESCORIA NEGRA EN HORMIGÓN ESTRUCTURAL

I Arribas<sup>a</sup>, I. Vegas<sup>a</sup> and M. Frías<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Tecnalía, Parque Tecnológico de Bizkaia, 28160 Derio, Spain

<sup>c</sup> Institute of Construction Science "Eduardo Torroja" (CSIC), 28033 Madrid, Spain

### INTRODUCCIÓN

La producción anual europea [1] de escoria negra asciende aproximadamente a 8,5 Mt. A nivel nacional, se producen 1,2 Mt, de las cuáles 0,6 Mt se generan en la CAPV y el resto principalmente en las provincias de Cataluña, Cantabria, Galicia, Madrid y Andalucía. Casi un 40% de las escorias generadas se utilizan para construcción de carreteras. Un 4% se utiliza para la producción de cemento y aditivos. El 17% se almacenan internamente en previsión de una posible demanda del mercado. El 3% se reintroduce en el proceso metalúrgico como sustituto de otras materias primas. Un 19% se reparte entre otros usos como rellenos en vertederos y minas, industria del vidrio, etc. Finalmente el 18% restante acaba en vertedero. Una alternativa a la deposición en vertedero, última de las opciones en la jerarquía de gestión de residuos, es la valorización de las escorias negras para su uso en hormigón. Esta aproximación resulta bastante incipiente en el caso de hormigón estructural, sin embargo en los últimos años se han llevado a cabo diferentes experiencias piloto con hormigón no estructural y hormigón estructural en las que se han ejecutado bloques de hormigón para espigones, tramos de acera, losas y muros de sótano [2][3].

La valorización de las escorias negras, mediante maduración, y posterior machaqueo y cribado, da lugar a la producción de material granular, conocido como árido siderúrgico. El proceso de valorización de las escorias negras consta de diversas etapas hasta garantizar la estabilidad volumétrica, calidades y tamaños de los áridos siderúrgicos resultantes para su uso comercial en diferentes aplicaciones constructivas. Durante los últimos 6 años, se han ido diseñando e implantando a lo largo de la geografía española, diversas plantas de producción de árido siderúrgico como material granular de alta calidad para su uso en hormigón siderúrgico, apostando por garantizar el cierre de los recursos embebidos en las escorias negras.

### ÁRIDOS SIDERÚRGICOS

Los áridos siderúrgicos procedentes del tratamiento de escorias negras de acero común están compuestos principalmente de silicato dicálcico, silicato tricálcico, mervinita, aluminato cálcico, hematites, magnetita, cal libre y magnesia [4]. La Tabla 1 recoge las principales físico-mecánicas y químicas que presentan este tipo de áridos. Cabe destacar que los áridos siderúrgicos presentan una capacidad de absorción y densidad entre un 10 y un 15% superior a los áridos naturales. Su elevada resistencia a la fragmentación permite el uso de este tipo de áridos para la elaboración de hormigones de alta resistencia.

Desde un punto de vista medioambiental, la valorización y uso de los áridos siderúrgicos EAF se regula mediante normativas y guías autonómicas, como son el Decreto 104/2006 en Cantabria, el Decreto 32/2009 en Cataluña y el Decreto 34/2003 en Comunidad Autónoma del País Vasco, esta última actualmente en revisión, en aras de favorecer mayor número de usos de estos áridos. A nivel europeo, países como Francia, Holanda, Alemania, Luxemburgo y Bélgica poseen normativas específicas a este respecto. Adicionalmente, tras la implementación del Reglamento REACH en 2007, asumiendo que las escorias de manera general no son residuos sino subproductos que no conllevan ningún impacto ambiental ni ecológico, en 2009 se fundó el Consorcio REACH de escorias, para llevar a cabo el registro de este material en dicho reglamento de la Unión Europea.

### HORMIGÓN SIDERÚRGICO ESTRUCTURAL: PROPIEDADES, DURABILIDAD EVALUACIÓN AMBIENTAL

Como novedad reciente en la elaboración de hormigones siderúrgicos, cabe destacar el control de la densidad del hormigón siderúrgico resultante, mediante adición de aditivo aireante, en el caso de que

Propiedades		Valores	Límites según EHE-08	
			Fracción Fina	Fracción Gruesa
Físico-mecánicas	Densidad s.s.s. (g/cm <sup>3</sup> ) UNE-EN 1097-7	3,3-3,7	-	-
	Densidad tras secado (g/cm <sup>3</sup> ) UNE-EN 1097-8	2,91-3,67	-	-
	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	3,33-3,79	-	-
	Absorción (%) UNE-EN 1097-6	1,1-2,6	≤5%	≤5%
	Coefficiente de friabilidad (%) UNE 83.115:1989	1-11	-	≤40%
	Índice de lajas (%) UNE-EN 933-3	3	<35%	-
	Resistencia a fragmentación UNE-EN 1097-2	13-17	≤40 (≤25 para hormigones de alta resistencia)	-
	Equivalente de arena UNE-EN 933-8 Anexo A	80-83	-	≥70 (ambientes I, IIa o IIb) ó ≥75 (resto de ambientes)
	Contenido en finos (%) EN 933-8	0,2-3,6	< 1,5	< 6 para exposición marina
	Azul de metileno (g de colorante/kg fracción 0/2) EN 933-9	0,25-0,3	-	<1,2 para ambientes I y II <0,6 para resto de casos
Estabilidad frente a sulfato magnésico	0,15-1	≤15	≤18	
Químicas	CaO libre EN 1744-1	CaO libre 0,14-0,16	≤0,2%	
	Magnesia libre (Katyal et al, 1998)	MgO libre 0,094-0,05	(*)	
	Contenido en cloruros (%) UNE EN 1744-1	<0,0007	≤0,05% en HA ≤0,03% en HP	≤0,05% en HA ≤0,03% en HP
	Contenido compuestos totales de azufre (%S) UNE-EN 1744-1	0,02-0,10	≤1%	≤1%
	Contenido sulfatos solubles en ácido (%SO <sub>3</sub> ) UNE-EN 1744-1	0,02-0,10	≤0,8%	≤0,8%
	Potencial reactividad álcali-silice y álcali-silicato UNE 146507-1	No reactivo	No presentarán reactividad potencial con los álcalis del cemento u otras adiciones	
	Pérdida de peso por ciclos de sulfato de magnesio (%) UNE EN 1367-2/99	0,5-1	18%	
Expansividad	<0,35-1,5	-	-	

Tabla 1.- Propiedades físico-mecánicas y químicas de los áridos siderúrgicos procedentes de la valorización de las escorias negras.

Nota: HA: Hormigón Armado; HP: Hormigón Pretensado.

(\*) MgO total ≤5% (Anejo 4 Norma para el dimensionamiento de firmes de la red de carreteras del País Vasco).

la aplicación prevista así lo requiera. Dicho control permite garantizar el transporte competitivo de los hormigones siderúrgicos en comparación a otros hormigones convencionales. En la Tabla 2, se presentan ejemplos de dosificaciones optimizadas de hormigones siderúrgicos en función de su ambiente de uso.

Componentes	HSA (Amb IIb)	HSB (Amb IIb)	HSC (Amb IIIc)	HR IIb	HR IIIc
Cem II A-L 42,5 R (kg/m <sup>3</sup> )	300	300	--	300	--
Cem III 42,5 SR (kg/m <sup>3</sup> )	--	--	350	--	350
AC (0-4) (kg/m <sup>3</sup> )	--	720	935	1040	936
AS (0-6) (kg/m <sup>3</sup> )	275	240	0	--	--
AS (6-12) (kg/m <sup>3</sup> )	647	480	515	--	--
AS (12-18) (kg/m <sup>3</sup> )	561	560	475	--	--
AC (4-12) (kg/m <sup>3</sup> )	--	--	--	420	468
AC (12-18) (kg/m <sup>3</sup> )	--	--	--	540	546
a/c <sub>total</sub>	0,69	0,48	0,45	0,50	0,45
Flux AR (%)	--	1,4	0,7	1,0	0,3
Creative (%)	1,2	0,7	0,9	1,2	0,3
Flux air (%)	--	0,30	0,32	--	--

Tabla 2.- Dosificación de hormigones siderúrgicos y de referencia para diferentes ambientes de exposición.

Nota: HSA: Hormigón siderúrgico A (Amb IIb); HSB: Hormigón siderúrgico B (Amb IIb); HSC: Hormigón siderúrgico C (Amb IIIc); HR IIb: Hormigón referencia Amb IIb, HR IIIc: Hormigón referencia Amb IIIc.

### Propiedades físico-mecánicas

La Tabla 3 recoge valores medios de las principales propiedades físico-mecánicas de los hormigones siderúrgicos y los correspondientes patrones de referencia en estado endurecido.

Identificación	Absorción (%)	Densidad seca (kg/m <sup>3</sup> )	Resistencia a compresión (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)
HSA (Amb. IIb)	4,2	2528	55,7	40,5
HSB (Amb. IIb)	4,5	2577	52,5	39,8
HSC (Amb. IIIc)	4,6	2431	54,2	43,1
HR IIb	3,5	2341	56,2	43,1
HR IIIc	4,3	2350	53,8	42,4

Tabla 3.- Valores medios de absorción, densidad, resistencia a compresión y módulo de elasticidad de hormigones siderúrgicos y de referencia a 28 días.

La capacidad de absorción de los hormigones siderúrgicos, similar o ligeramente superior al hormigón de referencia. En cuanto a la densidad, cabe destacar que la densidad del hormigón siderúrgico depende de las características intrínsecas de los áridos siderúrgicos según su procedencia. Por tanto, de ello depende la necesidad del empleo de aireante para el control de la densidad.

A tenor de los valores de resistencia a compresión y módulo de elasticidad, el comportamiento mecánico de los hormigones siderúrgicos con densidad controlada, es similar a un hormigón convencional [5].

### Profundidad de penetración de agua a presión

En cuanto al comportamiento relativo a la durabilidad de los hormigones siderúrgicos [6], en las Tabla 4, se recoge los resultados de profundidad de penetración de agua bajo presión.

Parámetro	HSA (Amb. IIb)	HSB (Amb. IIb)	HSC (Amb. IIIc)	HR IIb	HR IIIc	EHE 08
Profundidad media (mm)	15	17	6	15	8	≤20
Profundidad máxima (mm)	22	20	11	18	13	≤30

Tabla 4.- Profundidades de penetración de agua a presión de hormigones siderúrgicos y de referencia.

Los hormigones siderúrgicos ensayados presentan valores, tanto de penetración máxima como media, inferiores a los límites establecidos por la EHE08, por lo que se pueden considerar suficientemente impermeables. Mediante técnicas de análisis microscópico (microscopía electrónica de barrido) se comprobó una menor porosidad en la zona de transición entre el árido siderúrgico y la pasta de cemento.

### Resistencia a hielo-deshielo

El comportamiento de los hormigones siderúrgicos frente a hielo-deshielo [6] se evaluó mediante el seguimiento de la evolución del módulo dinámico relativo, en función del número de ciclos de hielo/deshielo, a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{v,n} = \left( \frac{v_n^2}{v_0^2} \right) * 100$$

Donde,  $E_{v,n}$  es el módulo de elasticidad dinámico relativo a  $n$  ciclos (%);  $v_n$  es la velocidad de onda ultrasónica tras  $n$  ciclos (m/s);  $v_0$  es la velocidad de onda ultrasónica al inicio del ensayo (m/s). Cada ciclo de ensayo consistió en 12 horas (4 h a -20°C, 2 h. de calentamiento, 4 h. a 15°C, 2 h. de enfriamiento). Se consideró como fallo del material, bien valores del módulo dinámico iguales o inferiores al 60% del valor inicial o bien rotura de la probeta por fisuración extrema. A partir de 75 ciclos, el hormigón calizo acusó un descenso en el módulo dinámico hasta alcanzar el fallo, en torno a los 200 ciclos. Sin embargo, los hormigones siderúrgicos ensayados mantuvieron un módulo dinámico, incluso, por encima del 100% hasta la finalización del ensayo. Adicionalmente, en la Tabla 5, se presenta la evolución de la resistencia a compresión durante el ensayo de acuerdo a la norma UNE EN 12390-3.

Dosificación	0 ciclos (MPa)	158 ciclos (MPa)	Δ (%) 0-158 ciclos	245 ciclos (MPa)	Δ (%) 0-245 ciclos	300 ciclos (MPa)	Δ (%) 0-300 ciclos
HSA	46,8	47,0	0	46,1	-1	55,9	+19
HSB	57,8	59,8	+4	60,0	+4	62,1	+7
HR IIb	49,8	46,0	-8	41,6	-17	Fallo por fisuración extrema	

Tabla 5.- Evolución de resistencias a compresión a 0, 158, 245 y 300 ciclos hielo/deshielo de hormigones siderúrgicos frente a un hormigón de referencia.

La evolución positiva de la resistencia a compresión de los hormigones siderúrgicos sometidos a 300 ciclos de hielo-deshielo, frente a la pérdida de resistencia a compresión manifestada por el hormigón de referencia, pone de manifiesto un comportamiento de los hormigones siderúrgicos sensiblemente superior al hormigón calizo de referencia, idóneo para su uso en ambientes de exposición H.

### Resistencia a ambiente marino

La resistencia de este tipo de hormigones en ambiente marino se evaluó sobre probetas sometidas al ataque combinado de iones cloruro y iones sulfato colocadas en zona de carrera de mareas frente a un hormigón de referencia [6]. Durante el seguimiento del ensayo, se determinó la profundidad de penetración de los iones cloruros mediante la pulverización de nitrato de plata sobre la superficie de rotura fresca de las probetas de hormigón sometidas a 16 meses de exposición.

Parámetro	HSC (Amb IIIc)	HR IIIc	Recubrimiento min Amb IIIc (EHE-08) (mm)
Profundidad media (mm)	7	8	≥35
Profundidad máxima (mm)	13	13	

Tabla 6.- Profundidad de penetración de iones cloruro en un hormigón siderúrgico frente a un hormigón de referencia tras 16 meses de inmersión en agua de mar.

A tenor de los resultados expuestos en la Tabla 6, el comportamiento del hormigón siderúrgico en ambiente marino es análogo al hormigón de referencia, con una profundidad de penetración de iones cloruro tras 16 meses de exposición en zona de carrera de mareas claramente inferior al espesor de recubrimiento mínimo exigido para ambiente IIIc, por lo que en el caso de un hormigón armado, las armaduras aún no se verían afectadas por corrosión por cloruros.

#### **Resistencia a elevada temperatura y elevada humedad relativa**

El uso de los áridos siderúrgicos, más allá del ámbito de las capas no ligadas y de rodadura con aglomerados bituminosos, hacia matrices de cemento y especialmente en hormigones de carácter estructural, requieren una revisión de la reactividad y del potencial expansivo de dichos áridos. A este respecto, resulta de gran interés evaluar la estabilidad volumétrica de los áridos siderúrgicos en el interior de la matriz de cemento hidratada, asociada al contenido de óxido de magnesio (periclasa) y cal libre, mediante ensayo específico en cámara climática a 70°C y 90% de humedad relativa durante 365 días. Durante el ensayo se constató que la variación de la longitud experimentada por el hormigón siderúrgico presenta un comportamiento análogo al hormigón Pórtland. Complementariamente, ensayos de resistencia a compresión confirman la ausencia de deterioro de la matriz de cemento por fisuración asociada a fenómenos de expansión de los áridos siderúrgicos.

#### **Carbonatación y resistencia al fuego**

En lo que respecta a otros aspectos relacionados con la durabilidad de los hormigones estructurales elaborados a partir de áridos siderúrgicos, tales como carbonatación y resistencia a fuego, las investigaciones realizadas revelan un comportamiento de los hormigones siderúrgicos frente a la carbonatación, análogo al hormigón de referencia. En cuanto a la resistencia al fuego, los hormigones siderúrgicos revelan un comportamiento superior al hormigón convencional de referencia, con un retraso de 20 minutos hasta registrar el fallo por aislamiento a 140°C.

#### **Evaluación ambiental**

El empleo de áridos siderúrgicos para la fabricación de hormigones conlleva la potencial movilización de determinados contaminantes hacia el suelo, las aguas subterráneas y/o las aguas superficiales. Los estudios realizados hasta la fecha revelan ausencia de movilización de contaminantes constatando la estabilización completa de los áridos embebidos en la matriz de cemento. Se valida ambientalmente, por tanto, el uso de áridos siderúrgicos para la fabricación de hormigones.

### **RECOMENDACIONES**

Los áridos siderúrgicos, por lo general, cumplen los requisitos químicos y físico-mecánicos establecidos en el Capítulo 28 de la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08. No obstante, para su uso como áridos en la elaboración hormigón estructural se han de considerar los siguientes aspectos:

- **Garantizar la estabilidad volumétrica** de los áridos siderúrgicos resulta un aspecto especialmente crítico [7], para su uso en aplicaciones ligadas con cemento. A este respecto se debe limitar el contenido de cal libre (0,2%), magnesia total (5%) y determinar el potencial expansivo (1%) de dichos áridos, recomendando que el hinchamiento del material granular no exceda el 1% determinado por ensayo 1744-19.3.
- La fracción fina de árido siderúrgico carece de fracciones finas que dificulta su ajuste al huso granulométrico de árido fino recomendado para la elaboración de hormigón estructural. Asimismo, dicha fracción dificulta la trabajabilidad de la mezcla; especialmente, en porcentajes de incorporación superiores al 25%. Por ello, se recomienda utilizar preferentemente la **fracción gruesa (tamaños superiores a 4 mm) del árido siderúrgico para su uso en hormigón estructural**.
- Durante la dosificación del hormigón que incorpore áridos siderúrgicos procedentes del tratamiento de escorias de fusión primaria de la producción de acero al carbono mediante Horno Eléctrico de Arco, se ha de considerar la **mayor capacidad de absorción** de este tipo de material granular, realizando una estimación del agua que es absorbida por los áridos y por tanto, la cantidad de agua efectiva que queda disponible para reaccionar con el cemento.

- Atendiendo a características, como la resistencia a la fragmentación, este tipo de áridos podrían ser utilizados para la fabricación de **hormigones de alta resistencia**. Este hecho no se encuentra actualmente reflejado en la normativa relativa al hormigón estructural (EHE08, Código Estructural), sin embargo dicha normativa se encuentra en proceso de actualización.

## CONCLUSIONES

Del estudio de las propiedades y durabilidad de los hormigones siderúrgicos de carácter estructural, elaborados con áridos siderúrgicos procedentes de la valorización de escoria negra, se pueden inferir las siguientes conclusiones:

- La incorporación de aditivo aireante a la mezcla permite reducir y controlar la densidad del hormigón siderúrgico, en el caso de que la aplicación prevista así lo requiera.
- Como contrapartida a la adición de aireante, se produce una pérdida de resistencias por lo que las prestaciones mecánicas de los hormigones siderúrgicos con densidad controlada, son similares a un hormigón convencional.
- El comportamiento relativo a la durabilidad ante fenómenos de ataque físico-químico (penetración de agua bajo presión, hielo/deshielo, ambiente marino carbonatación,) resulta similar a un hormigón calizo convencional. Destaca una resistencia frente al fuego mejorada respecto a un hormigón calizo convencional.
- Se valida medioambientalmente el uso de áridos siderúrgicos procedentes de la valoración de escorias negras, para la fabricación de hormigón.

## REFERENCIAS

- [1] Position paper on the status of Ferrous Slag complying with the waste framework directive (Articles 5/6) and the REACH regulation.
- [2] ARRIBAS, I, SAN JOSÉ, J. T, VEGAS, I. J, HURTADO, J. A., CHICA, J. A. (2010) *“Application of steel slag concrete in the foundation slab and basement wall of the Labein-Tecnia Kubik building”*. EUROSLAG 2010, UNESID, Madrid.
- [3] VEGAS I., ARRÍBAS I., HURTADO J. A., JURADO R. *Hormigón elaborado a partir de áridos siderúrgicos HEA en la losa de cimentación y muros de sótano del edificio KUBIK*. VI congreso ACHE. Madrid (2014).
- [4] ARRÍBAS, I (2011). *“Estudio y diseño de hormigones estructurales basados en la incorporación de subproductos siderúrgicos: viabilidad tecnológica”*. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco.
- [5] SAN JOSÉ, J. T., VEGAS I. J., ARRIBAS, I., MARCOS, I. (2014). *The performance of steel-making slag concretes in the hardened state*. Materials and Design 60, pp. 612-619.
- [6] ARRÍBAS, I, VEGAS, I. J., SAN JOSÉ, J. T., MANSÓ, J. M. (2014). *Durability studies on steelmaking slag concretes*. Materials and Design 63, pp. 168-176.
- [7] MOISÉS FRÍAS, J. T. SAN JOSÉ, I. VEGAS. *“Steel slag aggregate in concrete: the effect of ageing on potentially expansive compounds”*. MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN 2010; 60 (297) 33-46.



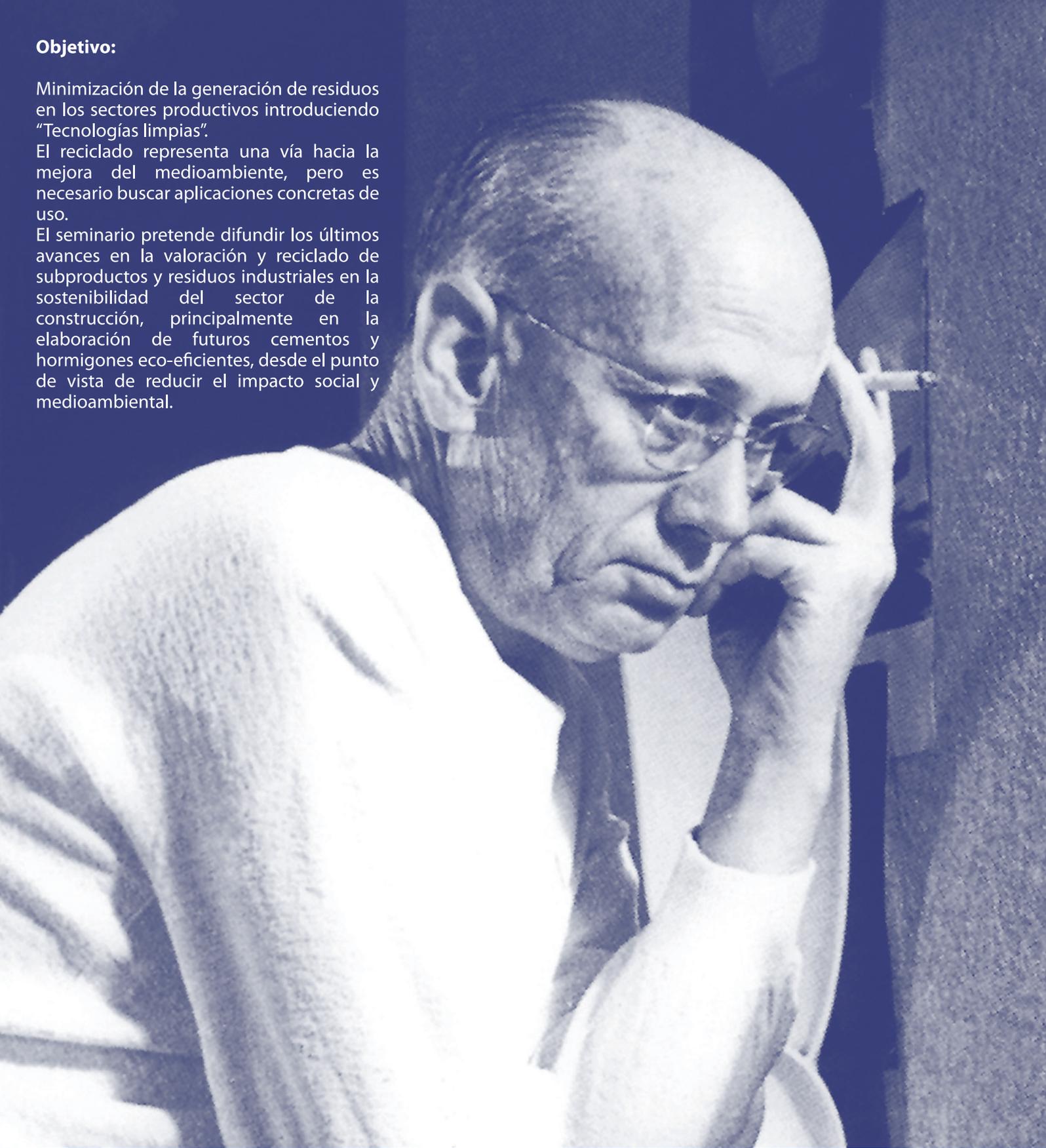


## Objetivo:

Minimización de la generación de residuos en los sectores productivos introduciendo "Tecnologías limpias".

El reciclado representa una vía hacia la mejora del medioambiente, pero es necesario buscar aplicaciones concretas de uso.

El seminario pretende difundir los últimos avances en la valoración y reciclado de subproductos y residuos industriales en la sostenibilidad del sector de la construcción, principalmente en la elaboración de futuros cementos y hormigones eco-eficientes, desde el punto de vista de reducir el impacto social y medioambiental.



 **FerroAtlántica**



  
CONSUMIBLES Y EQUIPOS

  
Fundación Laboral del Cemento  
y el Medio Ambiente

 **IECA**  
INSTITUTO ESPAÑOL DEL CEMENTO  
Y SUS APLICACIONES

  
Agrupación de fabricantes de cemento de España

  
BUILDING TRUST

  
CEMCO 14.15

  
TÍTULO PROPIO  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



