



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Efectos a muy largo plazo de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica en la estructura porosa y durabilidad de morteros de cemento

Rosa María Tremiño Agulló



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA
Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**EFFECTOS A MUY LARGO PLAZO DE LAS ADICIONES
DE POLVO DE VIDRIO, POLVO DE LADRILLO Y
CENIZA VOLCÁNICA EN LA ESTRUCTURA POROSA
Y DURABILIDAD DE MORTEROS DE CEMENTO**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ROSA MARÍA TREMIÑO AGULLÓ

Tesis Doctoral
Alicante, mayo 2022



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**EFFECTOS A MUY LARGO PLAZO DE LAS
ADICIONES DE POLVO DE VIDRIO, POLVO DE
LADRILLO Y CENIZA VOLCÁNICA EN LA
ESTRUCTURA POROSA Y DURABILIDAD DE
MORTEROS DE CEMENTO**

ROSA MARÍA TREMIÑO AGULLÓ

Tesis presentada para aspirar al grado de
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES, ESTRUCTURAS Y

TERRENO: CONSTRUCCIÓN SOSTENIBLE

Dirigida por:

Dr. JOSÉ MARCOS ORTEGA ÁLVAREZ
Profesor Titular de Universidad

Dra. TERESA PILAR REAL HERRAIZ
Profesora Titular de Universidad

Agradecimientos

La presente tesis doctoral es el resultado de investigaciones y estudios desarrollados durante años. Todo este trabajo no podría haberlo llevado a cabo sin la ayuda y apoyo de mis directores tesis José Marcos Ortega y Teresa Real. Me gustaría agradecer su gran dedicación, su cercanía y el haber compartido conmigo sus conocimientos.

Asimismo, quiero agradecer a la profesora Viviana Letelier el haber proporcionado las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza del volcán Calbuco estudiadas en este trabajo, que han servido de punto de partida para llevar a cabo la investigación, así como su ayuda en la interpretación de los resultados obtenidos. También agradecer a la empresa Cementos Portland Valderrivas, S.A. el haber facilitado el cemento tipo I y las adiciones normalizadas utilizadas en esta tesis.

Dar las gracias a mi madre y a mi hermana por ayudarme en todo lo que me propongo, por su paciencia y sus valiosos consejos. Agradecer también a toda mi familia y amigos su constante apoyo y ánimo.

Por último, me gustaría dar las gracias a Fernando por ayudarme a afrontar los retos con positivismo e ilusión.



A mi padre, referente de mi vida

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen

La industria del cemento está actualizándose constantemente optimizando su producción. Este hecho se debe a que en las últimas décadas ha habido una mayor concienciación por parte de las empresas productoras de cemento y un mayor interés por parte de los organismos públicos de reducir las emisiones y de optimizar los procesos.

Actualmente, de las principales vías para reducir las emisiones específicas del sector cementero, la que presenta un mayor interés para su desarrollo es la optimización de las adiciones existentes y la búsqueda de nuevas adiciones como reemplazo al clínker, acompañada del fomento del empleo de cementos con adiciones para usos comunes. Al respecto, indicar también que la industria del cemento es de los mayores consumidores mundiales de recursos naturales, por lo que se considera que la sustitución de parte del clínker por adiciones, muchas de ellas derivadas de residuos, es una de las formas más efectivas de reducir los impactos ambientales nocivos de la fabricación del cemento en particular y del ámbito de la construcción en general.

Algunos ejemplos de estas nuevas adiciones no normalizadas que ya se están estudiando son el polvo de vidrio, el polvo de ladrillo y la ceniza volcánica. No obstante, es importante destacar que la mayoría de las investigaciones desarrolladas en las últimas décadas acerca del empleo de estas nuevas adiciones como reemplazo del clínker, han analizado sus efectos a edades de maduración relativamente cortas.

Teniendo en consideración lo indicado previamente, en este trabajo se han estudiado los efectos a muy largo plazo, hasta los 1500 días de maduración, de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica procedente de la última erupción del volcán Calbuco (Chile), en la estructura porosa y durabilidad de morteros de cemento. En relación a los morteros con adiciones estudiados, se elaboraron dos series para cada una de ellas, que incorporaban un 10% y un 20% en peso de la adición correspondiente como sustitución del cemento CEM I 42,5 R.

En cuanto a las técnicas experimentales para caracterizar la microestructura de los morteros estudiados, en esta tesis doctoral se ha utilizado la porosimetría de

intrusión de mercurio, que permite obtener información acerca de la porosidad total y la distribución de poros por tamaños. La microestructura de los morteros también se ha estudiado mediante espectroscopía de impedancia. Además, para estudiar el posible consumo de portlandita por parte de las diferentes adiciones estudiadas, también se efectuaron ensayos de análisis térmico diferencial, que fueron complementados con ensayos de fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X.

En lo referente a los parámetros relacionados con la durabilidad, se obtuvo la absorción de agua después de inmersión y se determinó el coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario a través de un método indirecto. Por último, también se analizó el posible desarrollo de los fenómenos de expansión y de retracción en los morteros a muy largo plazo. En esta investigación los ensayos se realizaron a la edad de 1500 días.

En lo que atañe a los resultados de los efectos en la microestructura de las diferentes adiciones estudiadas, se destaca que en el caso de los morteros que incorporaban un 10% de adición, la porosidad total en ninguno de ellos superaba a la porosidad observada para el mortero de referencia sin adiciones. En relación a las distribuciones de poros por tamaño a muy largo plazo, todos los morteros que incorporaban alguna de las adiciones estudiadas en este trabajo presentaron un mayor refinamiento de la microestructura. Al tratar de forma independiente los resultados de cada adición, para todas ellas el refinamiento de la microestructura era mayor a medida que se aumentaba el porcentaje de adición como reemplazo del cemento tipo CEM I.

Los resultados del porcentaje de mercurio retenido al finalizar del ensayo de porosimetría a la edad de 1500 días para todas las series mostraron por lo general que los morteros con adiciones presentan valores más altos de este parámetro que la serie de referencia sin adiciones. Esto indicaría que la tortuosidad de su red porosa sería mayor, lo cual sería indicativo de un mayor refinamiento. En relación a los parámetros obtenidos mediante espectroscopía de impedancia, los resultados de la capacidad C_1 a la edad estudiada muestran que este parámetro es ligeramente superior para la mayoría de morteros con adiciones, algo más en los que incorporan la adición de polvo

de ladrillo, pero en definitiva se puede indicar que este parámetro apenas difiere entre las diferentes series estudiadas.

En cuanto a los resultados de la capacidad C_2 a 1500 días de maduración se observó que todas las series con adiciones presentaron valores más altos de este parámetro que el mortero de referencia, esto significaría que la incorporación de estas adiciones traería consigo un incremento de la superficie interna de los poros, causado por su actividad puzolánica. En lo que atañe a la resistencia R_2 , sus valores a muy largo plazo para las diferentes series analizadas en esta tesis doctoral fueron más elevados en los morteros con adiciones, lo que indicaría una mayor presencia de poros más finos, coincidiendo con otros resultados obtenidos esta tesis doctoral.

En lo que respecta a los resultados más relevantes obtenidos en relación con los parámetros de durabilidad estudiados, en el caso del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, los resultados de este parámetro obtenidos al cabo de 1500 días de maduración muestran que todos los morteros con adiciones mejoran al de referencia. En referencia a la absorción de agua tras inmersión, se observó que al cabo de aproximadamente 4 años de maduración este parámetro era similar en todos los morteros. Esto revelaría que su volumen global de poros sería parecido y este resultado sería coherente con los obtenidos para la porosidad total y para la capacidad C_1 , parámetros en los cuales se detectaron escasas diferencias entre las series estudiadas.

En relación a la deformación experimentada por los morteros al cabo de 1500 días, todos los morteros experimentaron una ligera expansión en el período de tiempo estudiado. Esta expansión era previsible ya que los morteros se conservaron en un ambiente óptimo, expuestos a una humedad relativa muy alta, que facilitaría la reacciones de hidratación del clínker y las reacciones puzolánicas de las adiciones, evitando de esta manera el desarrollo de retracción. El fenómeno de expansión fue más destacado en los morteros de referencia, sin adiciones, que en los que contenían alguna de las adiciones estudiadas.

Finalmente, se destaca el buen comportamiento mostrado a muy largo plazo por los morteros que incorporaban hasta un 20% de polvo de ladrillo, polvo de vidrio y

ceniza procedente de la última erupción del volcán Calbuco como reemplazo de un cemento tipo CEM I, especialmente en lo que se refiere al refinamiento de la microestructura y a la resistencia al ingreso de cloruros, sin que se observara un empeoramiento notable de otros de los parámetros analizados en este trabajo.

Como complemento al estudio de los efectos al cabo de un tiempo muy elevado de maduración de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica, en esta tesis también se ha realizado una investigación prospectiva acerca del comportamiento a edades relativamente tempranas (hasta 250 días) de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan la adición de polvo de ladrillo con otras adiciones, que han sido la caliza, la escoria de alto horno, la ceniza volante y el polvo de vidrio, en lo que respecta a su microestructura y propiedades.

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta parte del trabajo dedicada a las mezclas ternarias, destacar en primer lugar que los morteros analizados mostraron en general un progresivo refinamiento de la microestructura con el tiempo, lo que también conllevó un aumento con la edad de las resistencias mecánicas. Además, la microestructura de los morteros elaborados con mezclas ternarias fue en general más refinada que en los de referencia, observándose que aquellos en los que se combinaron dos adiciones activas mostraron a edades elevadas una mayor proporción de poros de menores tamaños, además de unas propiedades mecánicas relativamente similares o incluso superiores a las obtenidas para el mortero de referencia.

Abstract

Cement industry is constantly upgrading and optimising its production. This is due to the fact that in recent decades there has been a greater awareness on the part of cement producing companies and a greater interest on the part of public institutions in reducing emissions and optimising processes.

Currently, among the main ways to reduce emissions specific to the cement production sector, one that is the most interesting for its development is optimisation of existing additions and search for new additions to replace clinker, together with promotion of the use of cements with additions for common uses. In this respect, it should also be noted that cement industry is one of the world's largest consumers of natural resources, so that replacing part of clinker with additions, many of which are derived from wastes, is considered to be one of the most effective ways of reducing the harmful environmental impacts of cement manufacture in particular and the construction sector in general.

Examples of these new non-standardised additions already under consideration include glass powder, brick powder and volcanic powder. However, it is important to note that most of the research carried out in the last decades on the use of these new additions as replacements for clinker has analysed their effects at relatively short maturity ages.

Taking into consideration the above, this work has studied the very long term effects, up to 1500 days of maturity, of the additions of glass powder, brick powder and volcanic powder from ash of the last eruption of Calbuco volcano (Chile), on the porous structure and durability of cement mortars. In relation to the mortars with the additions studied, two series were elaborated for each of them, incorporating 10% and 20% by weight of the corresponding addition as a replacement for CEM I 42.5 R cement.

Regarding the experimental techniques to characterise the microstructure of the mortars studied, mercury intrusion porosimetry has been used in this doctoral thesis, which allows obtaining information about total porosity and pore size

distribution. The microstructure of the mortars has also been studied by impedance spectroscopy. In addition, in order to study the possible consumption of portlandite by the different additions studied, differential thermal analyses were also carried out, which were complemented with X-ray fluorescence and X-ray diffraction tests.

Regarding the durability-related parameters, the water absorption after immersion was obtained and the steady-state chloride diffusion coefficient was determined by an indirect method. Finally, the possible development of expansion and shrinkage phenomena in mortars in the very long term was also analysed. In this research, tests were carried out at the age of 1500 days.

With regard to the results of the effects on microstructure of the different additions studied, it should be noted that in the case of the mortars incorporating 10% addition, total porosity in none of them exceeded the porosity observed for the reference mortar without additions. In relation to very long-term pore size distributions, all mortars incorporating any of the additions studied in this work showed a greater refinement of microstructure. When results of each addition were treated independently, for all of them microstructure refinement was greater as percentage of addition as a replacement for CEM I type cement was increased.

The results of the percentage of mercury retained at the end of porosimetry test at the age of 1500 days for all series generally showed that mortars with additions have higher values of this parameter than reference series without additions. This would indicate that tortuosity of their porous network would be higher, which would be indicative of greater refinement. In relation to parameters obtained by impedance spectroscopy, the results of capacitance C_1 at the age studied show that this parameter is slightly higher for the majority of mortars with additions, slightly more in those that incorporate the addition of brick powder, but in short, it can be indicated that this parameter hardly differs between the different series studied.

As for the results of capacitance C_2 at 1500 days of maturity, it was observed that all the series with additions presented higher values of this parameter than reference mortar, which would mean that incorporation of these additions would bring about an increase in the internal surface area of the pores, caused by their

pozzolanic activity. Regarding the resistance R_2 , its values in the very long term for the different series analysed in this doctoral thesis were higher in mortars with additions, which would indicate a greater presence of finer pores, coinciding with other results obtained in this doctoral thesis.

Regarding the most relevant results obtained in relation to durability parameters studied, in case of the steady-state chloride diffusion coefficient, the results of this parameter obtained after 1500 days of maturing show that all mortars with additions improve reference mortar. Regarding water absorption after immersion, it was observed that after approximately 4 years of maturing, this parameter was similar in all mortars. This would reveal that their overall pore volume would be similar and this result would be consistent with those obtained for total porosity and for capacitance C_1 , parameters in which little difference was detected between series studied.

In relation to deformation developed by the mortars after 1500 days, all the mortars showed a slight expansion in the period of time studied. This expansion was foreseeable since the mortars were kept in an optimal environment, exposed to a very high relative humidity, which would facilitate the hydration reactions of the clinker and the pozzolanic reactions of the additions, thus avoiding the development of shrinkage. Expansion phenomenon was more prominent in reference mortars, without additions, than in those containing any of additions studied.

Finally, mortars incorporating up to 20% brick powder, glass powder and powder from ash of the last eruption of Calbuco volcano as a replacement for CEM I type cement, performed well in very long term, especially in terms of microstructure refinement and resistance to chloride ingress, with no notable worsening of other parameters analysed in this work.

As a complement to the study of the effects after a very long maturation time of the additions of glass powder, brick powder and volcanic powder, this thesis has also carried out a prospective investigation of the behaviour at relatively early ages (up to 250 days) of mortars made with ternary binders which combine the addition of brick

powder with other additions, which were limestone, ground granulated blast furnace slag, fly ash and glass powder, in terms of their microstructure and properties.

According to the results obtained in this part of the work dedicated to ternary binders, it should be noted firstly that the mortars analysed generally showed a progressive refinement of the microstructure over time, which also led to an increase in mechanical strength with age. Moreover, the microstructure of the mortars made with ternary binders was generally more refined than in the reference mortars, and those in which two active additions were combined showed a higher proportion of smaller pore sizes at higher ages, as well as relatively similar or even higher mechanical properties than those obtained for the reference mortar.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

<u>Sección Primera. Síntesis general de la tesis</u>	1
Capítulo 1. Introducción	3
1.1. Importancia de aumentar la sostenibilidad en la industria del cemento	5
1.1.1. Reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero del sector cementero: Del Protocolo de Kioto a la Estrategia “España Circular 2030”	6
1.1.2. Código Estructural: Evaluación de la sostenibilidad de las estructuras.	10
1.1.3. Certificaciones medioambientales de edificación sostenible.....	12
1.2. Adiciones normalizadas al cemento Portland	16
1.2.1. Caliza	17
1.2.2. Escoria granulada de alto horno	18
1.2.3. Cenizas volantes silíceas y calcáreas	21
1.2.4. Puzolanas naturales y calcinadas	25
1.2.5. Esquisto calcinado	25
1.2.6. Humo de sílice	26
1.3. Nuevas adiciones al cemento Portland	27
1.3.1. Cenizas de cáscara de arroz.	28
1.3.2. Cenizas de biomasa	30
1.3.3. Polvo de vidrio.....	32
1.3.4. Metacaolín	32
1.3.5. Polvo de ladrillo.....	33
1.3.6. Lodos rojos	34
1.3.7. Polvo de mármol procedente de lodos de corte y pulido	36
1.3.8. Ceniza volcánica	37
1.3.9. Residuo del catalizador de craqueo catalítico	38

1.4. Polvo de vidrio.....	40
1.5. Polvo de ladrillo.....	46
1.6. Cenizas volcánicas	52
1.7. Referencias	61
Capítulo 2. Objetivos, estructura y justificación de la unidad temática	79
2.1. Objetivos e hipótesis de partida.....	81
2.2. Estructura de la tesis doctoral	83
2.3. Trabajos presentados y justificación de la unidad temática	84
Capítulo 3. Resumen y discusión de resultados	89
3.1. Metodología	91
3.1.1. Metodología empleada en el estudio de los efectos a muy largo plazo de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica.....	91
3.1.1.1. <i>Materiales empleados y preparación de probetas.</i>	91
3.1.1.2. <i>Técnicas experimentales.</i>	103
3.1.1.2.1. <i>Porosimetría de intrusión de mercurio</i>	104
3.1.1.2.2. <i>Espectroscopía de impedancia</i>	104
3.1.1.2.3. <i>Análisis térmico diferencial</i>	107
3.1.1.2.4. <i>Fluorescencia de rayos X</i>	107
3.1.1.2.5. <i>Difracción de rayos X</i>	107
3.1.1.2.6. <i>Absorción de agua</i>	108
3.1.1.2.7. <i>Coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario</i>	108
3.1.1.2.8. <i>Expansión/retracción</i>	109
3.1.2. Metodología empleada en la investigación de los morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan la adición de polvo de ladrillo con otras adiciones.	110

3.1.2.1. <i>Materiales empleados y preparación de probetas.</i>	110
3.1.2.2. <i>Técnicas experimentales.</i>	112
3.1.2.2.1. <i>Porosimetría de intrusión de mercurio</i>	113
3.1.2.2.2. <i>Resistividad eléctrica</i>	113
3.1.2.2.3. <i>Análisis térmico diferencial</i>	114
3.1.2.2.4. <i>Resistencias mecánicas</i>	114
3.1.2.2.5. <i>Velocidad de impulsos ultrasónicos</i>	114
3.2. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de vidrio.....	115
3.3. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de ladrillo	119
3.4. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de cenizas volcánicas	124
3.5. Resumen de la comparativa entre los efectos a muy largo plazo de las adiciones estudiadas	130
3.6. Resumen de resultados, discusión y conclusiones de la investigación acerca del comportamiento de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones	133
3.7. Referencias	137

Sección Segunda. Trabajos publicados145

Capítulo 4. Artículo primero: “<i>Effects after 1500 hardening days on the microstructure and durability-related parameters of mortars produced by the incorporation of waste glass powder as a clinker replacement</i>”	147
---	------------

Capítulo 5. Artículo segundo: “<i>Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars</i>”	167
Capítulo 6. Artículo tercero: “<i>Microstructure and durability performance of mortars with volcanic powder from Calbuco Volcano (Chile) after 4 hardening years</i>”	179
<u>Sección Tercera. Trabajos no publicados</u>	197
Capítulo 7. Comparativa entre los efectos a muy largo plazo de las adiciones estudiadas	199
7.1. Comparativa entre los efectos en la microestructura de las diferentes adiciones estudiadas.....	201
7.2. Comparativa entre la influencia de las diferentes adiciones estudiadas en los parámetros relacionados con la durabilidad	208
7.3. Referencias	212
Capítulo 8. Estudio de mezclas ternarias que combinan polvo de ladrillo con otras adiciones	215
8.1. Influencia de las mezclas ternarias en la microestructura de los morteros.....	218
8.1.1. Porosimetría de intrusión de mercurio.....	218
8.1.2. Resistividad eléctrica.....	222
8.1.3. Análisis térmico diferencial.....	225
8.2. Influencia de las mezclas ternarias en las propiedades mecánicas de los morteros.....	227

8.2.1. Resistencias mecánicas	227
8.2.2. Velocidad de impulsos ultrasónicos.....	229
8.3. Referencias	231

Sección Cuarta. Conclusiones.....235

Capítulo 9. Conclusiones y futuras líneas de investigación..... 237

9.1. Conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de vidrio	239
9.2. Conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de ladrillo	241
9.3. Conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de cenizas volcánicas	242
9.4. Conclusiones de la comparativa entre los efectos a muy largo plazo de las adiciones estudiadas	243
9.5. Conclusiones de la investigación acerca del comportamiento de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones.....	246
9.6. Futuras líneas de investigación.....	247
9.7. Publicaciones y comunicaciones a congresos relacionadas con este trabajo	248

Índice de figuras

Capítulo 1. Introducción

- Figura 1.1.** Evolución en el período 2005-2017 de la intensidad media de emisiones de CO₂ por tonelada de clínker producida en España. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por OFICEMEN.....8
- Figura 1.2.** Evolución de la resistencia a compresión en hormigones con ceniza de cáscara de arroz (RHA10), humo de sílice (SF10) y de referencia (REF). La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por Zhang et al.29
- Figura 1.3.** Relación entre la absorción de agua y el porcentaje de sustitución de clínker por cenizas de biomasa. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por Udoeyo et al.31
- Figura 1.4.** Evolución de la resistencia a compresión en hormigones con diferentes porcentajes de metacaolín. La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Wild et al.33
- Figura 1.5.** Distribuciones de poros por tamaño obtenidas para morteros preparados con un cemento CEM I y con un cemento CEM II/B-V, y para morteros en los que se ha reemplazado un 15% y un 20% de clínker por lodos rojos. La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Ortega et al.35
- Figura 1.6.** Evolución de la resistencia a compresión en morteros con porcentajes de polvo de mármol del 2,5%, 5%, 7,5% y 10%, comparado con morteros elaborados con cementos normalizados tipos CEM I y CEM II. La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Aruntas et al.....37
- Figura 1.7.** Resultados del coeficiente de difusión de cloruros en estado no estacionario a 28 días en función del contenido en residuo del

- catalizador de craqueo catalítico (0%, 5%, 10%, 15% y 20%) para diferentes relaciones agua/binder. La figura se ha preparado en base a los resultados publicados por Zornoza et al.39
- Figura 1.8.** Resultados de la porosidad efectiva a 28 días en función del contenido en polvo de vidrio (0%, 10%, 20% y 30%) para diferentes tamaños de partícula (75, 45 y 38 μm). La figura se ha elaborado en base a los resultados publicados por Letelier et al.....42
- Figura 1.9.** Evolución de la resistencia a compresión hasta 90 días de hormigones con diferentes porcentajes de polvo de vidrio como reemplazo de cemento tipo CEM I (0%, 70% y 80%). La figura se ha elaborado a partir de los resultados obtenidos por Más-López et al...43
- Figura 1.10.** Resultados del coeficiente de difusión de cloruros en estado no estacionario obtenidos en un mortero preparado con cemento tipo CEM I sin adiciones (control), en un mortero que contiene un 10% de humo de sílice como reemplazo de cemento CEM I (SF) y en dos morteros en los que un 10% (WGP10) y un 20% (WGP20) de CEM I ha sido sustituido por polvo de vidrio. La figura se ha preparado en base a los resultados publicados por Matos et al...44
- Figura 1.11.** Evolución de la profundidad del frente de carbonatación en los mismos morteros descritos en la Figura 1.10, de acuerdo con los resultados obtenidos por Matos et al...45
- Figura 1.12.** Porcentaje de mesoporos (diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetros mayores de 50 nm) observados a 28 días en hormigones de alta resistencia con diferentes porcentajes de polvo de ladrillo como reemplazo de un cemento tipo CEM I. La figura se ha preparado en base a los resultados publicados por Vejmelková et al....48
- Figura 1.13.** Evolución entre 28 y 90 días de la resistividad eléctrica en hormigones con diferentes contenidos de polvo de ladrillo como

sustitución de cemento, hasta un porcentaje máximo del 40%. La figura se ha elaborado a partir de los datos reportados por Kannan et al.....	48
Figura 1.14. Variación del porcentaje de absorción de agua a 28 días en morteros según su contenido en polvo de ladrillo. Esta figura se ha realizado a partir de los resultados obtenidos por Schackow et al.....	49
Figura 1.15. Volumen de poros permeables en hormigones con diferentes porcentajes de polvo de ladrillo como reemplazo de cemento Portland tipo I obtenidos a 90 días de edad. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por Kannan et al.....	50
Figura 1.16. Variación de la resistencia a compresión entre 7 y 28 días en hormigones de alta resistencia con porcentajes de hasta un 60% de polvo de ladrillo como reemplazo de un cemento tipo CEM I. La figura se ha preparado a partir de los resultados obtenidos por Vejmelková et al.....	52
Figura 1.17. Evolución de la resistividad eléctrica en morteros con diferentes contenidos de ceniza volcánica (0%, 20% y 40%) como reemplazo de clínker. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por Cai et al.....	56
Figura 1.18. Resultados del coeficiente de penetración de gases a un año de edad obtenidos en hormigones con porcentajes de sustitución de cemento Portland tipo I por cenizas basálticas del 30% (VA30) y del 50% (VA50), comparados con los observados en el hormigón de referencia (Control) y en un hormigón con un 15% de adición de caliza (L15). La figura se ha preparado en base a los resultados reportados por Celik et al.....	57
Figura 1.19. Variación con el tiempo del porcentaje de absorción de agua en hormigones de alta resistencia con diversos contenidos de polvo de piedra pómez volcánica (0%, 10%, 20% y 30%). La figura ha sido	

elaborada a partir de los resultados publicados por Zeyad et al.....	58
Figura 1.20. Resultados del coeficiente de migración de cloruros a un año de edad obtenidos en hormigones que incorporaban un 30% (VA30) y un 50%(VA50) de cenizas basálticas del 30% (VA30) y del 50% (VA50), en un hormigón de referencia (Control) y en un hormigón con un 15% de adición de caliza (L15). La figura ha sido preparada a partir de los resultados reportados por Celik et al.....	59
Figura 1.21. Resistencia a compresión a 28 días en pastas de cemento con diferentes contenidos de ceniza volcánica (0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50%) como reemplazo de cemento tipo CEM I. Para cada porcentaje de sustitución se analizaron cenizas volcánicas con tamaño medio de partícula de 17 μm y 6 μm . La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Kupwade-Patil et al.....	60
Capítulo 3. Resumen y discusión de resultados	
Figura 3.1. Imagen del polvo de vidrio obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (" <i>scanning electron microscopy</i> " SEM).....	93
Figura 3.2. Resultados de microanálisis (" <i>energy dispersive spectroscopy</i> " EDS) realizado con un microscopio electrónico de barrido.....	93
Figura 3.3. Distribución de los tamaños de partícula del polvo de vidrio en volumen acumulado	94
Figura 3.4. Distribución de los tamaños de partícula del polvo de vidrio representada en términos de frecuencia	95
Figura 3.5. Imagen del polvo de ladrillo obtenida con un microscopio electrónico de barrido	96
Figura 3.6. Resultados de microanálisis (EDS) del polvo de ladrillo efectuado mediante microscopía electrónica de barrido	96

Figura 3.7. Distribución en volumen acumulado del tamaño de partículas del polvo de ladrillo	97
Figura 3.8. Distribución de tamaño de partícula por frecuencias del polvo de ladrillo	97
Figura 3.9. Situación geográfica del volcán Calbuco al sur de la Cordillera de los Andes en Chile. Las imágenes han sido obtenidas con el software Google Earth.....	98
Figura 3.10. Distribución por tamaño de las partículas de ceniza volcánica en volumen acumulado.....	99
Figura 3.11. Distribución por frecuencias de los tamaños de partícula de ceniza volcánica.....	99
Figura 3.12. Imagen de las partículas de ceniza volcánica tomada mediante microscopía electrónica de barrido.....	100
Figura 3.13. Resultados de microanálisis (EDS) de la ceniza volcánica obtenidos con microscopía electrónica de barrido.....	100
Figura 3.14. (a) Circuito equivalente utilizado para ajustar las medidas realizadas con el método de contacto, (b) Circuito equivalente asociado al método de no contacto.....	106
Figura 3.15. Espectros de difracción de rayos X obtenidos a 1500 días de edad para los siguientes morteros: (a) Serie REF; (b) Serie VP10; (c) Serie VP20. El significado de las letras en la figura es el siguiente: “P” Portlandita, “C” Calcita, “E” Etringita y “G” Yeso (del término en inglés “Gypsum”).....	127
 Capítulo 4. Artículo primero: “Effects after 1500 hardening days on the microstructure and durability-related parameters of mortars produced by the incorporation of waste glass powder as a clinker replacement”	
Figure 1. Particle size distribution of glass powder	153

Figure 2.	(a) Equivalent circuit used for fitting the impedance spectra obtained using the contacting method. (b) Equivalent circuit used for fitting the impedance spectra obtained using the non-contacting method	154
Figure 3.	Total porosity results obtained for the studied mortar series. Error bars in this figure and in the following represent the standard deviation	156
Figure 4.	Pore size distributions noted for reference mortar without glass powder (REF), mortar with 10% glass powder (GP10), and mortar with 20% glass powder (GP20)	156
Figure 5.	Results of percentage of mercury retained at the end of the mercury intrusion porosimetry test for the studied mortars after 1500 hardening days.	157
Figure 6.	Results of capacitance C_1 for the analyzed mortars.....	157
Figure 7.	Values of capacitance C_2 noted for the REF, GP10, and GP20 specimens	158
Figure 8.	Results of capacitance R_2 obtained for the different mortar series tested	158
Figure 9.	Derivate of weight versus temperature curve obtained for the studied mortars after 1500 hardening days.....	159
Figure 10.	(a) XRD spectrum for REF mortars; (b) XRD spectrum for GP10 mortars; (c) XRD spectrum for GP20 mortars. The letter P indicates the portlandite peaks in each spectrum	160
Figure 11.	Percentages of absorption after immersion determined according to ASTM Standard C642-06 for the REF, GP10, and GP20 mortars	160
Figure 12.	Results of the steady-state chloride diffusion coefficient obtained from the samples' resistivity for the studied mortars after 1500 hardening days.	161
Figure 13.	Percentage of length change respect to the initial length noted for REF, GP10 and GP20 mortars after 1500 hardening days.....	161

Capítulo 5. Artículo segundo: “Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars”

- Figure 1.** Particle size distribution of waste brick powder obtained with a laser particle size analyzer.....172
- Figure 2.** Results of total porosity noted for the studied mortars. Error bars in this figure and in the following represents the standard deviation.....173
- Figure 3.** Pore size distributions obtained for the analyzed mortar series.....174
- Figure 4.** Results of percentage of mercury retained at the end of porosimetry noted for REF, BP10 and BP20 series.174
- Figure 5.** Capacitance C_1 results for the studied series.....174
- Figure 6.** Results of capacitance C_2 obtained for the types of mortars studied.....174
- Figure 7.** Resistance R_2 results noted for REF, BP10 and BP20 mortars.174
- Figure 8.** Derivate of weight versus temperature curve obtained for the studied mortars at 1500 hardening days174
- Figure 9.** (a) XRD spectrum for REF mortars; (b) XRD spectrum for BP10 mortars; (c) XRD spectrum for BP20 mortars. The meaning of the letters in the figure is the following: P Portlandite, C Calcite, E Ettringite, G Gypsum, Q Quartz.....175
- Figure 10.** Results of steady-state chloride diffusion coefficient obtained from sample's resistivity noted for the analyzed mortars series.....176
- Figure 11.** Results of absorption after immersion noted for the studied mortars.176
- Figure 12.** Percentage of length change (expansion) obtained for the analyzed series after 1500 hardening days.176

Capítulo 6. Artículo tercero: “Microstructure and durability performance of mortars with volcanic powder from Calbuco Volcano (Chile) after 4 hardening years”

Figure 1.	Size distribution of particles of studied powder	185
Figure 2.	(a) Equivalent circuit for the contacting method; (b) Equivalent circuit for the non-contacting method. Reprinted with permission from 2018 MDPI	186
Figure 3.	Total porosity results for the analyzed series	187
Figure 4.	Pore size distributions noted for the series studied.	188
Figure 5.	Results of percentage of mercury retained at the end of porosimetry test for the analyzed series.....	188
Figure 6.	Results of capacitance C_1 for the mortar series studied.	189
Figure 7.	Capacitance C_2 values for the REF, VP10 and VP20 specimens	189
Figure 8.	Resistance R_2 results noted for the mortars tested.	189
Figure 9.	Derivate of weight versus temperature curve obtained for REF, VP10 and VP20 mortars after 1500 hardening days	190
Figure 10.	Steady-state chloride diffusion coefficients noted for the binders tested.....	190
Figure 11.	Percentage of absorption after immersion for the series analyzed..	191
Figure 12.	Length change noted for the mortar series analyzed after 1500 hardening days.	191

Capítulo 7. Comparativa entre los efectos a muy largo plazo de las adiciones estudiadas

Figura 7.1.	Resultados de porosidad total de los morteros analizados	202
Figura 7.2.	Distribuciones de poros por tamaño de los morteros estudiados.....	203
Figura 7.3.	Resultados del porcentaje de mercurio retenido al finalizar el ensayo de porosimetría de mercurio	204
Figura 7.4.	Resultados de la capacidad C_1 obtenida mediante espectroscopia de impedancia	205

Figura 7.5. Resultados de la capacidad C_2 para los diferentes morteros analizados	206
Figura 7.6. Resultados de la resistencia R_2 en función de la adición empleada ...	208
Figura 7.7. Coeficientes de difusión de cloruros en estado no estacionario observados a la edad de 1500 días en los morteros estudiados	209
Figura 7.8. Resultados de la absorción tras inmersión para los distintos tipos de mortero analizados.....	210
Figura 7.9. Deformaciones por expansión observadas al cabo de 1500 días según la adición empleada	211

Capítulo 8. Estudio de mezclas ternarias que combinan polvo de ladrillo con otras adiciones

Figura 8.1. Distribuciones de poros por tamaño de los morteros ternarios estudiados	219
Figura 8.2. Resultados de porosidad total de los morteros ternarios analizados.	221
Figura 8.3. Evolución de la resistividad eléctrica en las series analizadas	223
Figura 8.4. Curvas diferenciales de la variación de masa respecto a la temperatura y áreas del pico de la portlandita obtenidas a 28 días para los morteros estudiados.....	226
Figura 8.5. Curvas diferenciales de la variación de masa respecto a la temperatura y áreas del pico de la portlandita a 250 días en las series analizadas	226
Figura 8.6. Resultados de la resistencia a compresión en los diferentes morteros ensayados	227
Figura 8.7. Resistencias a flexión observadas en los morteros estudiados	228
Figura 8.8. Evolución de la velocidad de impulsos ultrasónicos para los distintos morteros analizados	230

Índice de tablas

Capítulo 3. Resumen y discusión de resultados

Tabla 3.1. Composición química de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica estudiadas en esta tesis doctoral	92
Tabla 3.2. Designación de los morteros estudiados y su porcentaje en peso de cemento CEM I y de las adiciones utilizadas	102
Tabla 3.3. Designación de los morteros estudiados en esta parte de tesis acerca de las mezclas ternarias y su porcentaje en peso de cemento CEM I y de las adiciones	111
Tabla 3.4. Composición química de las adiciones de escoria de alto horno, ceniza volante y caliza empleadas en la parte de los morteros ternarios de la tesis doctoral	112
Tabla 3.5. Composición química de los morteros de las series REF, GP10 y GP20 a 1500 días	118
Tabla 3.6. Composición química de los morteros de las series REF, VP10 y VP20 después de 1500 días	128

Capítulo 4. Artículo primero: “*Effects after 1500 Hardening Days on the Microstructure and Durability-Related Parameters of Mortars Produced by the Incorporation of Waste Glass Powder as a Clinker Replacement*”

Table 1. Chemical properties of glass powder	153
---	-----

Capítulo 5. Artículo segundo: “*Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars*”

Table 1. Chemical composition of waste brick powder determined by XRF	172
---	-----

Table 2. X-ray fluorescence results for REF, BP10 and BP20 mortars after 1500 hardening days175

Capítulo 6. Artículo tercero: “*Microstructure and Durability Performance of Mortars with Volcanic Powder from Calbuco Volcano (Chile) after 4 Hardening Years*”

Table 1. Chemical components of volcanic powder184



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Sección Primera

Síntesis general de la tesis



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1

Introducción

En este primer capítulo de la tesis doctoral, se explicará la importancia de aumentar la sostenibilidad en la industria del cemento, mostrando la relevancia que tiene en este ámbito el uso de adiciones normalizadas y el desarrollo de nuevas adiciones. Para ello, en primer lugar, se contextualizará brevemente el marco actual de la industria del cemento en relación a contribuir a la reducción de gases de efecto invernadero y del calentamiento global, para después hacer referencia a la normativa vigente que apoya el empleo de materiales sostenibles, que se acompañará con una breve descripción de las certificaciones elaboradas para medir el grado de sostenibilidad de las construcciones.

A continuación, se tratarán de forma resumida las adiciones normalizadas que se permite emplear en la producción de cementos comerciales en España. Seguidamente, se describirán algunas de las nuevas adiciones que han sido objeto de estudio en las últimas décadas, incluyendo una breve reseña de cada una de ellas. Para terminar este capítulo, se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica más detallada en la que se presentan los principales trabajos relacionados con cada una de las adiciones estudiadas en esta tesis (polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica).

1.1. Importancia de aumentar la sostenibilidad en la industria del cemento

El cemento es el elemento fundamental para la constitución del hormigón, que es el material de construcción por excelencia debido a sus diversas cualidades. En primer lugar, el hormigón es un material con una resistencia a compresión considerable y que, aunque posea resistencias a tracción mucho más bajas, es capaz de aumentarlas notablemente incorporando acero en su constitución, siempre de forma adecuada, dando lugar al hormigón armado y pretensado. En segundo lugar, se trata de un material con una gran versatilidad en cuanto a la forma, ya que permite obtener todo tipo de piezas, con la única limitación de la menor o mayor complejidad del molde en el que se verterá el hormigón en estado fresco. En tercer lugar, el cemento presenta un coste económico inferior al de otros materiales de construcción.

Además, este material tiene un buen comportamiento en relación con el agua, por lo que puede emplearse en ciertos ambientes agresivos.

La industria del cemento está actualizándose constantemente, optimizando su producción. Asimismo, cada vez se da una mayor importancia a aumentar la sostenibilidad de este material tan empleado en la construcción. La preocupación por el cambio climático es una prioridad para cualquier sector económico mundial, y la industria de la construcción es uno de los sectores que más emisiones de CO₂ produce. Aproximadamente entre el 5 y el 8% de las emisiones mundiales de CO₂ son causadas por las fábricas de cemento [1]. Es por ello que en las últimas décadas ha habido una mayor concienciación por parte de las empresas productoras de cemento y un mayor interés por parte de los organismos públicos de reducir las emisiones y de optimizar los procesos, como se expondrá a continuación.

1.1.1. Reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero del sector cementero: Del Protocolo de Kioto a la Estrategia “España Circular 2030”

En el año 1997 se celebró en Kioto la Conferencia sobre el Clima en la que los países desarrollados acordaron una reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero que se debía realizar entre los años 2008 y 2012, tomando como base las emisiones de 1990. Al Protocolo de Kioto le dio continuidad el Acuerdo de París del año 2015 y la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. En España, actualmente las directrices de cara a alcanzar los objetivos de sostenibilidad, descarbonización y uso eficiente de recursos se recogen en la Estrategia Española de Economía Circular “España Circular 2030” (EEEC) [2], aprobada por Acuerdo del Consejo de Ministros el 2 de junio de 2020, que se articula en base a sucesivos planes de acción trienales, estando vigente el primero de ellos, denominado “I Plan de Acción de Economía Circular 2021-2023” [3].

Con el fin de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero y cumplir con las directrices establecidas desde con el Protocolo de Kioto hasta la actual EEEC 2030, en España se emplea un sistema de comercio de derechos de emisión, que viene

regulado por la Ley 1/2005 [4]. Como desarrollo de esta ley, el gobierno español estableció el Plan Nacional de Asignaciones de CO₂ (PNA) por sectores industriales. La primera fase de este plan abarcó el período 2005-2007, en el que las empresas fabricantes de cemento redujeron las emisiones de CO₂ por tonelada de clínker producida, siendo la media de la intensidad de emisiones en este período de 0,859 toneladas CO₂/tn clínker, lo que representó una reducción del 4,7% respecto a la intensidad media de emisiones del período 2001-2004 [5].

En cuanto a la segunda fase del plan, que incluía desde el año 2008 hasta 2012, continuaron reduciéndose las emisiones de CO₂ por tonelada de clínker producida, pasando de 0,861 toneladas CO₂/tn clínker en 2008 a 0,821 en 2012 [5] con una media de intensidad de emisiones en el citado periodo de 0,839 toneladas CO₂/tn clínker, lo que constituye una reducción del 2,3% respecto a la intensidad media de emisiones entre 2005-2007. La tercera fase del plan se desarrolló en el período 2013-2020. Respecto a esa fase, únicamente se han publicado los datos de emisiones entre los años 2013 y 2017 [5], durante los cuales las emisiones apenas variaron o incluso se incrementaron ligeramente en algunos años [5], siendo la intensidad media entre 2013 y 2017 de 0,825 toneladas CO₂/tn clínker. El último dato del que se dispone es del año 2017, en el cual la intensidad de emisiones fue de 0,827 toneladas CO₂ por tonelada de clínker producida [5]. La cuarta fase del plan es la está vigente en la actualidad y abarca desde el año 2021 a 2030. Finalmente, en la Figura 1.1, se muestra la evolución en los últimos años de la intensidad media de emisiones de CO₂ por tonelada de clínker producida en España.

Recientemente, la “Agrupación de fabricantes de cementos de España (OFICEMEN)”, presentó su hoja de ruta para alcanzar la neutralidad climática en 2050 [6]. Esta estrategia desarrolla lo que desde OFICEMEN llaman “Enfoque 5 Cs”, es decir, actuar sobre “Clínker - Cemento - Hormigón (concrete en inglés) - Construcción - (re) Carbonatación” [6], y su objetivo de reducir en un 57% las emisiones globales de CO₂ en la fabricación de cemento respecto a las del año 2020.

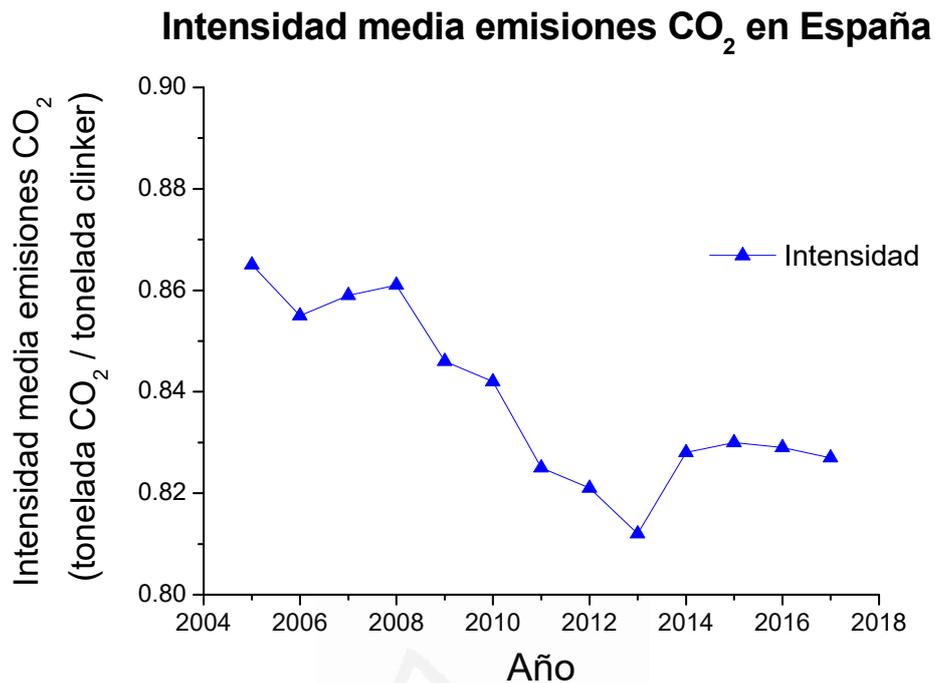


Figura 1.1. Evolución en el período 2005-2017 de la intensidad media de emisiones de CO₂ por tonelada de clínker producida en España. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por OFICEMEN [5].

En relación con ello, entre las vías principales para seguir reduciendo las emisiones específicas en el sector cementero son de destacar las siguientes:

- La mejora de la eficiencia energética de algunas instalaciones.
- La optimización de las adiciones existentes y búsqueda de nuevas adiciones como reemplazo al clínker, con el consiguiente fomento del empleo de cementos con adiciones para usos comunes.
- La optimización de la mezcla de combustibles fósiles que se emplea en las instalaciones de fabricación de clínker.
- La potenciación del uso de residuos como combustibles alternativos que reduciría el consumo de combustibles fósiles tradicionales en las instalaciones de fabricación del clínker.
- La investigación para fomentar el uso de nuevas materias primas que reduzcan el ratio de emisión por la reacción química de descarbonatación

(materias descarbonatadas, fundentes para rebajar la temperatura de fusión, etc).

Como se expone en los datos previamente indicados, entre los años 2013 y 2017 no se ha producido una disminución de las emisiones de CO₂ por tonelada de clínker producida (Figura 1.1). En ese caso, todo parece indicar que llegados al momento actual, la industria cementera española tiene poco margen de maniobra para mejorar la eficiencia energética, que ya de por sí es más eficiente que la media del sector de la Unión Europea y significativamente más eficiente que la media de los grandes fabricantes mundiales de cemento, habiendo reducido su consumo energético más de un 40% en los últimos 25 años. Además, existen limitaciones tecnológicas que dificultan una reducción sustancial en las emisiones por unidad producida en el proceso productivo del clínker.

En vista de ello, de las principales vías para reducir las emisiones específicas del sector cementero enumeradas con anterioridad, la que un mayor interés presenta para su desarrollo es la optimización de las adiciones existentes y la búsqueda de nuevas adiciones como reemplazo al clínker, acompañada del fomento del empleo de cementos con adiciones para usos comunes.

Al respecto, indicar también que la industria del cemento es de los mayores consumidores mundiales de recursos naturales, por lo que se considera que la sustitución de parte del clínker por adiciones, muchas de ellas derivadas de residuos de otros procesos industriales [7–9], es una de las formas más efectivas de reducir los impactos ambientales nocivos de la fabricación del cemento en particular y del ámbito de la construcción en general. De este modo se reducirían los costes, la energía y el volumen de residuos [10], por lo que estos impactos generados serían menores.

Por este motivo, es de suma importancia el empleo de materiales reciclados que permitan una menor utilización de recursos naturales y que requieran de un menor consumo energético en su fabricación. Con ello se contribuye alcanzar un mayor grado de sostenibilidad en la industria del cemento y por tanto, reducir su huella de carbono. Esta búsqueda en la reutilización de materiales también ha contribuido a que en las últimas décadas se haya comenzado a analizar el empleo de

nuevas adiciones al cemento, que además de mejorar sus cualidades a nivel de resistencia y de durabilidad, permiten reducir la cantidad de clínker empleado. Además, las nuevas adiciones estudiadas permiten dotar de un uso a elementos o materiales que se consideran desechos y que su acumulación puede provocar un importante impacto ambiental.

1.1.2. Código Estructural: Evaluación de la sostenibilidad de las estructuras

En España, con la finalidad de fomentar la contribución de la industria de la construcción a la mejora del medio ambiente, la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08 [11], actualmente derogada, introdujo un índice que reflejaba la contribución a la sostenibilidad de las estructuras. En dicho índice, entre otros muchos factores se incluía como uno de los aspectos más relevantes el uso de cementos en los cuales se ha sustituido una parte del clínker por alguna adición.

En el vigente Código Estructural Español [12], se dispone del capítulo 2 en el que se indican las bases generales para la contribución de la estructura a la sostenibilidad. De igual modo, se dedica uno de sus anejos a tratar el tema de la sostenibilidad de las construcciones. En él, se proporciona un método objetivo que permite evaluar la contribución a la sostenibilidad que presentan las estructuras. Para ello se tienen en consideración las características ambientales, sociales, prestacionales y económicas indicadas por los agentes encargados del proyecto y su ejecución.

El nivel de contribución a la sostenibilidad se obtiene calculando de forma objetiva el índice de contribución de la estructura a la sostenibilidad (ICES). El cálculo del ICES se realiza empleando la siguiente metodología:

1. Se identifican todos los tipos de elementos que forman la estructura.
2. Se realiza el cálculo de los factores de composición tipológica.
3. Identificación de cada uno de los procesos que se llevan a cabo en los diferentes tipos de elementos estructurales.
4. Tipificación de las organizaciones, que mediante sus servicios específicos o con sus productos, se emplean en cada proceso.

5. Cálculo del índice de contribución a la sostenibilidad de cada proceso (ICPS).
6. Obtención del ICES de la estructura.

En función de la puntuación obtenida, se clasificará el grado de contribución de la estructura:

- Calificación muy alta: ICES superior a 85 hasta 100.
- Calificación alta: ICES superior a 70 hasta 85.
- Calificación baja: ICES superior a 50 hasta 70.

Como ya se ha expuesto anteriormente, el cálculo del índice de contribución de cada proceso a la sostenibilidad se aplica en todos los indicadores, entre los que se encuentran los prestacionales, económicos, medioambientales y sociales. Directamente relacionado con el empleo de cementos con adiciones procedentes de desechos, el Código Estructural [12] refleja los siguientes indicadores medioambientales:

- Indicador 3.7. Emisiones directas relativas de Gases de Efecto Invernadero (GEI) I: Se consideran las emisiones relativas de GEI (CO₂ y otros gases relevantes) en toneladas de CO₂ equivalente por tonelada de producto.
- Indicador 3.8. Emisiones directas relativas de Gases de Efecto Invernadero II: Informe favorable verificados de emisiones de GEI emitido por un organismo independiente.
- Indicador 3.9. Emisiones directas relativas de Gases de Efecto Invernadero (GEI) I: Se consideran las emisiones relativas de GEI (CO₂ y otros gases relevantes) en toneladas de CO₂ equivalente por tonelada de producto debidas a la producción de la energía eléctrica y térmica.
- Indicador 3.10. Emisiones indirectas relativas de Gases de Efecto Invernadero II: Aplicando el Régimen de Comercio de Derecho de Emisión Europeo.
- Indicador 3.11. Compromiso ambiental I: Energía y emisiones de GEI.
- Indicador 3.12. Consumo de materiales I.
- Indicador 3.14. Valorización de residuos. Considera la existencia de valorización de residuos del hormigón generados en la planta así como su

uso en la fabricación de otro hormigón. Asimismo se valora el empleo de áridos reciclados.

A partir de estos indicadores, se puede corroborar que el empleo de adiciones como el polvo de ladrillo, el polvo de vidrio y la ceniza volcánica (que son las que se estudiarán en esta tesis según se explicará más adelante) en el cemento repercute en el índice de sostenibilidad de una estructura, ya que no sólo se pone en valor un residuo, sino que se evita que se consuma un recurso natural como es la piedra caliza y otras materias primas. Además, al reducir la cantidad de clínker necesario para realizar el cemento, se reducen las emisiones de CO₂.

Finalmente, se ha destacar que, de forma voluntaria, se podrá demostrar el valor de la contribución a la sostenibilidad de los productos y procesos indicados en el Anejo de la normativa destinado a la sostenibilidad, mediante un distintivo de sostenibilidad oficialmente reconocido (DSOR). El DSOR garantiza que se ha seguido el procedimiento descrito en el Anejo 2 del Código Estructural [12], así como que se ha documentado correctamente los datos proporcionados por todas las organizaciones que han intervenido. Este distintivo será proporcionado por la Subdirección General de Normativa y Estudios Técnicos del Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana u otro organismo competente que pertenezca a la Administración Pública tanto de la Unión Europea, Turquía o cualquiera de los Estados firmantes del Acuerdo sobre el Espacio Económico Europeo.

1.1.3. Certificaciones medioambientales de edificación sostenible

La edificación sostenible es una importante transformación económica, social y cultural que se está produciendo en nuestra sociedad, ya que cada vez se es más consciente de la importancia del uso eficiente de los recursos materiales, energía y agua. Es por lo que actualmente, no sólo el Código Estructural [12] dispone de un método para certificar la sostenibilidad de una construcción, sino que cada vez son más las certificaciones existentes en el mercado para demostrar que se han empleado medidas medioambientales para la ejecución de las construcciones. Tal es el caso, que

ya se están llevando a cabo análisis comparativos acerca de las distintas herramientas de evaluación de sostenibilidad en edificación disponibles en el mercado [13].

Entre aquellas certificaciones con una mayor difusión y que tienen más en consideración el impacto ambiental de los elementos empleados en la construcción, se pueden detallar las siguientes:

BREEAM: Building Research Establishment Environmental Assessment Methodology.

Este certificado tiene su origen en Reino Unido y se considera uno de los primeros certificados de construcción sostenible implantados. En 1988, se desarrolló el primer esquema de certificación BREEAM y en 1990, la primera versión que permitía evaluar edificios. Con el paso de los años, BREEAM fue sentando las bases de cada una de las categorías analizadas. Este estándar pionero en su época surgió tras décadas de estudios por parte del laboratorio central financiado por el gobierno de Reino Unido, el Building Research Station (BRE) y tras la participación de este laboratorio en la Cumbre Mundial del Clima de 1985.

Debido al auge de la demanda de certificaciones de sostenibilidad a nivel mundial, el 2008 se creó el esquema de certificación BREEAM International [14]. Con ello se pudo adaptar el esquema de certificación a la normativa de cada país. Un año después, se llevó a cabo la creación de los operadores nacionales, los cuales se encargan de adaptar el certificado BREEAM a la normativa, idioma y prácticas constructivas de cada país. Actualmente, sólo existen cinco entidades con este reconocimiento. En España, es la Fundación Instituto Tecnológico de Galicia (ITC). Se ha de destacar que el certificado BREEAM España está oficialmente reconocido por el Ministerio de Economía y Competitividad.

Mediante BREEAM se puede evaluar y certificar la sostenibilidad de la edificación. Para ello, se evalúan los impactos existentes en 10 categorías [15]:

- Gestión. Tiene en consideración las prácticas de construcción responsable, intentando reducir lo máximo posible los impactos de la construcción.
- Salud y Bienestar. Se centra en el confort de los usuarios de la edificación.

- Energía. Se prioriza minimizar el consumo de energía, reduciendo las emisiones de CO₂.
- Transporte. Mejora de la movilidad de las personas.
- Agua. Reducción de su consumo y fomento de la reutilización.
- Materiales. Se valora el empleo de materiales de construcción que presenten bajo impacto ambiental.
- Residuos. Gestión residuos de obra y gestión de los residuos relacionados con el funcionamiento del edificio.
- Uso ecológico del suelo.
- Contaminación. Reduce y evita la contaminación provocada por el edificio.
- Innovación. Permite el reconocimiento de mejoras en el ámbito de sostenibilidad.

Los resultados obtenidos en cada uno de los indicadores se traducen en una puntuación global que califica la certificación de aprobado, bien, muy bien, excelente y destacado.

El empleo de cementos con adiciones como el polvo de ladrillo, el polvo de vidrio y las cenizas volcánicas tienen una relación directa con el indicador de materiales. Además, está relacionado de forma indirecta con el indicador de energía y el indicador de residuos. Por tanto, el empleo de cementos con estas adiciones mejora la puntuación si se lleva a cabo la certificación BREEAM de la edificación.

LEED: Leadership in Energy & Environmental Design

LEED es un sistema de evaluación y estándar internacional desarrollado durante la década de 1990 en Estados Unidos [16]. Surgió ante la necesidad de fomentar el desarrollo de edificaciones basadas en criterios de sostenibilidad y elevada eficiencia energética. Esta certificación evalúa las construcciones tomando en consideración seis criterios [16]:

- Sostenibilidad de los materiales empleados y los recursos utilizados para la construcción.

- Eficiencia y aprovechamiento del agua, considerando tanto la construcción del mismo como cuando el edificio esté en uso.
- Eficiencia energética.
- Empleo de materiales y recursos respetuosos con el medio ambiente.
- Buena calidad del ambiente interior de la vivienda.
- Innovación en el diseño integrando recursos ecoeficientes.

A partir de la evaluación de los criterios anteriormente citados se obtiene una puntuación que determina el nivel de la certificación, que en función del menor al mayor grado de puntuación es: Certificado, Plata, Oro y Platino.

El empleo en la construcción de cementos con adiciones como el polvo de ladrillo, el polvo de vidrio y la ceniza volcánica permite obtener una mayor puntuación de esta certificación, ya que este material repercute de forma directa en dos de los criterios evaluados como es la sostenibilidad de los materiales empleados así como el empleo de materiales y recursos respetuosos con el medio ambiente.

VERDE GBCE: Green Building Council España

El Consejo para la Edificación Sostenible en España (Green Building Council España) se constituyó en 2009 y pertenece a la red internacional World Green Building Council (WorldGBC), la cual está presente en más de 40 países. Esta entidad se considera un referente en la transformación hacia un modelo sostenible de la edificación que ofrece herramientas que permiten evaluar y certificar los edificios. Además, dichas herramientas se encuentran totalmente adaptadas al mercado español, ya que para el análisis completo del ciclo de vida útil de la edificación se tienen en consideración aspectos sociales, medioambientales y económicos.

La certificación VERDE permite evaluar la sostenibilidad en edificaciones desde el punto de vista del mercado y la normativa española [17]. Es una certificación asequible a diversos tipos de promociones ya que es flexible y adaptable a cada caso. En esta certificación se tienen en especial consideración los siguientes indicadores [17]:

- Energía y atmósfera.

- Parcela y emplazamiento.
- Calidad del ambiente interior.
- Recursos naturales.
- Calidad del diseño.
- Aspectos sociales.
- Innovación.

Los impactos analizados por esta certificación se recogen en las normas UNE-EN 15643 y sus complementarias [18]. Para la evaluación de las edificaciones se dispone de una herramienta en formato Excel donde se han de completar los datos solicitados para obtener la información necesaria del comportamiento del edificio en base a los impactos que se están evaluando. Mediante el uso de la herramienta y la guía facilitada por el Consejo para la Edificación Sostenible en España se puede conocer el comportamiento del edificio antes de su construcción, por lo que se facilita la mejora del mismo y la reducción del impacto generado.

El empleo de cementos con las nuevas adiciones estudiadas en la presente tesis permite disminuir el impacto de la edificación en cuanto a los recursos naturales empleados, por lo que favorece la obtención de la certificación VERDE en la edificación.

1.2. Adiciones normalizadas al cemento Portland

El sector de la construcción en general, y la industria del cemento en particular, están desarrollando diversas estrategias para aumentar su contribución a la sostenibilidad, en línea con los actuales objetivos mundiales centrados en la reducción de los gases de efecto invernadero y del calentamiento global. Entre estas estrategias, la búsqueda de materiales ecológicos y sostenibles ha experimentado un gran avance en las últimas décadas.

En relación con los materiales a base de cemento, una de las formas de disminuir las emisiones de CO₂ causadas por su producción consiste en sustituir parcial o totalmente el clínker por adiciones como materiales cementantes suplementarios

[19]. Hay varias adiciones clásicas [19] que se han utilizado durante décadas y que es posible utilizar en cementos comerciales. Algunas de estas adiciones son residuos procedentes de otros procesos industriales, por lo que su uso tiene también otras ventajas medioambientales, como evitar su almacenamiento en vertederos.

Seguidamente se indican las adiciones normalizadas que se pueden emplear en cementos comerciales según lo indicado por la norma UNE-EN 197-1 [19]:

- Caliza (L) y caliza de bajo contenido de carbono orgánico total (LL).
- Escoria granulada de alto horno (S).
- Cenizas volantes silíceas (V) y calcáreas (W).
- Puzolanas naturales (P) y calcinadas (Q).
- Esquisto calcinado (T).
- Humo de sílice (D).

A continuación se describirán brevemente algunas características de estas adiciones empleadas en cementos comerciales. Se detallará con mayor profundidad los aspectos más relevantes de las adiciones de caliza, escoria de alto horno y cenizas volantes, ya que han sido empleadas en una parte de la investigación desarrollada en esta tesis doctoral.

En concreto se han empleado en el estudio de morteros preparados con mezclas ternarias que combinan polvo de ladrillo con polvo de vidrio y con las adiciones normalizadas de caliza, escoria de alto horno y ceniza volante. Esta novedosa línea de investigación se describirá con mayor detalle en el capítulo 8 de la presente tesis doctoral.

1.2.1. Caliza

La caliza actúa como un elemento de relleno o “filler” en el cemento, esto se debe a que no participa en las reacciones de endurecimiento de los componentes hidráulicos activos [20,21]. No obstante, debido a sus propiedades físicas, como su distribución de tamaño de partículas, produce una mejora en las propiedades de la pasta de cemento fresca y endurecida. Este efecto se produce debido al mencionado

relleno de espacios vacíos entre las partículas del cemento. La cantidad necesaria de agua en la pasta, en el mortero y en el hormigón disminuye y su docilidad aumenta al emplear esta adición. Esto da lugar a una estructura más compacta.

La cantidad de caliza a emplear como elemento de relleno es recomendable que no sea superior al 20% en peso [20]. Además, no podrá perjudicar otras propiedades y deberá cumplir los siguientes puntos según la norma UNE-EN 197-1 [19]:

- El contenido de carbonato de calcio (CaCO_3), obtenido a partir del contenido de óxido de calcio, debe ser superior al 75% en masa.
- La cantidad de arcilla, calculada empleando el método del azul de metileno indicado en la norma UNE-EN 933-9 [22] no superará el valor de 1,20 g cada 100 g. En este ensayo, la caliza tiene que estar molida a una finura de $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$, determinada como superficie específica conforme a la norma UNE-EN 196-6 [23].
- El contenido de carbono orgánico total, establecido de acuerdo a lo indicado en la norma UNE-EN 13639 [24], para los subtipo LL no será superior al 0,20% en masa y en el caso del subtipo L, no será superior al 0,50% en masa.

1.2.2. Escoria granulada de alto horno

La escoria de alto horno se forma a $1350\text{-}1550^\circ\text{C}$ en la industria siderúrgica. La caliza reacciona con materiales ricos en SiO_2 y Al_2O_3 asociados con el mineral o presentes en las cenizas del carbón. Si se enfría lentamente, la escoria cristaliza dando lugar a un material que no posee características conglomerantes [20]. Por el contrario, si se enfría lo suficientemente rápido por debajo de 800°C , se forman unas estructuras vítreas que son un cemento hidráulico en potencia. El enfriamiento frecuentemente se realiza rociando la escoria fundida con chorros de agua a alta presión. Este proceso produce un material húmedo, de textura arenosa que una vez molido y secado, se denomina escoria granulada de alto horno [20].

También existe otro tratamiento alternativo de la escoria, llamado “pelletización” [20]. En este proceso, la escoria es parcialmente enfriada con agua y arrojada al aire dentro de un tambor rotatorio. Los pellets resultantes poseen tamaños que varían entre pocos mm hasta 15 mm. La proporción de cristales vítreos disminuye al aumentar el tamaño de los pellets. El proceso de “pelletización” presenta mayores ventajas para la industria siderúrgica, ya que su coste es menor, se reduce la emisión de gases sulfurosos, y se forma un producto más seco, el cual también se puede vender como árido.

La composición de la escoria se debe controlar dentro de unos estrechos márgenes que aseguren el satisfactorio funcionamiento del horno y depende de la mena o mineral. Para la mayoría de los países productores de acero, los componentes principales de la escoria son MgO (0-21%), Al₂O₃ (5-33%), SiO₂ (27-42%) y CaO (30-50%) [25]. Las densidades de las escorias de alto horno están comprendidas entre 2880 y 2960 kg/m³ [20].

En el estudio de los efectos de la adición de escorias al cemento, hay que tener en cuenta el grado de sustitución, la distribución por tamaños de las partículas de clínker y de las escorias, y el hecho de que la reactividad de las escorias puede variar en función de su procedencia [20]

En los cementos con escorias, éstas reaccionan considerablemente más lentamente que el C₃S, y por ello el desarrollo de resistencias mecánicas es más lento a medida que se incrementa la proporción de escorias [25]. Si se compara un cemento Portland y uno que contiene un 65% de escorias, con la misma resistencia a compresión a 28 días de edad, se tiene que a 2 días la resistencia del cemento con escorias es aproximadamente la mitad que la del Portland, mientras que al cabo de 90 días se ha incrementado un 12% [26]. La trabajabilidad de los cementos con escorias es similar a la del cemento Portland. Con el uso de escorias se reduce el calor generado durante el fraguado.

Por lo que respecta a los factores que determinan la aptitud de las escorias para su empleo en cementos compuestos, destacan su reactividad, mayor o menor facilidad de molienda, contenido de agua y de componentes nocivos, especialmente

cloruros [20]. La reactividad depende fundamentalmente de su composición, contenido de cristales vítreos y finura de molido. Sin embargo, probablemente estos no sean los únicos factores que afectan a la reactividad de las escorias, ya que las relaciones entre la composición y el contenido de escoria vítrea son complejas. Como muestra de ello, se da el caso de que varias investigaciones han puesto de manifiesto que la presencia de una pequeña proporción de material cristalino dispersado finalmente en la escoria vítrea, facilita su molienda y mejora su reactividad [20]. Esto se atribuye al efecto beneficioso que tiene ese bajo contenido en fases cristalinas en la distribución de los esfuerzos mecánicos en la escoria vítrea, y al hecho de que esos pequeños cristales constituyan núcleos para la fijación de los productos de hidratación.

En lo referente a la estructura interna de la escoria vítrea, en los últimos tiempos cobra más fuerza la hipótesis de que los átomos de Si, Al y O forman cadenas rectas o ramificadas de varias longitudes, en lugar de una red continua, tal como se suponía de acuerdo con la teoría clásica [25].

Los productos de hidratación de los cementos con escorias son similares a aquellos obtenidos en el cemento Portland [25]. La microestructura de las pastas de cementos con escoria también es similar a la del cemento Portland, aunque destaca la presencia de menores contenidos de portlandita.

En lo que concierne a la activación de la escoria vítrea, si está solamente en contacto con agua, la escoria se disuelve en menor medida, ya que se forma rápidamente una capa protectora pobre en Ca^{2+} , que inhibe la reacción, evitando que esta siga desarrollándose [25]. La reacción continúa si el pH se mantiene lo suficientemente alto. La disolución que rellena los poros en el cemento Portland, que está constituida por hidróxidos alcalinos, es un medio apropiado para ello. El aporte de iones K^+ y Na^+ es limitado, pero estos iones son solo tomados parcialmente por los productos de hidratación, y la presencia de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) asegura que se mantiene el aporte de OH^- [25]. La escoria puede ser activada de forma similar por iones OH^- suministrados de otras formas, como a partir de hidróxidos de sodio y silicatos [20]. El sulfato de calcio acelera la reacción de la escoria vítrea, probablemente a causa de que la precipitación de etringita constituye un sumidero

para los iones Ca^{2+} y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ liberados por la escoria [25]. Frecuentemente es descrito como un activador, pero no es muy efectivo salvo que también haya presentes pequeñas concentraciones de álcali. El sulfato de calcio presente en el cemento con escorias también contribuye a incrementar la actividad de las escorias. La reacción entre la escoria y el CaSO_4 se utiliza en mayor medida en cementos supersulfatados [20].

1.2.3. Cenizas volantes silíceas y calcáreas

En las centrales termoeléctricas se consume carbón, junto con otros combustibles, tanto líquidos como sólidos, generando cenizas como subproducto. Las características de las cenizas y su cuantía proporcional dependen principalmente del tipo de combustible y de las instalaciones de la central donde se originan [20].

Las centrales termoeléctricas que originan mayor cantidad de cenizas son aquellas cuyo combustible es el carbón, ya que producen residuos sólidos que oscilan en general en proporciones entre el 5% y el 50%, dependiendo del rendimiento de la central y la naturaleza del carbón empleado [27]. Los subproductos originales se denominan, según su procedencia, como cenizas volantes y cenizas de hogar [20].

El carbón que se emplea como combustible en la central se somete a una trituración o pulverización previa. En el hogar se produce la combustión de este carbón, las partículas más finas se arrastran con los gases de combustión y se recogen en precipitadores, mientras que las más gruesas caen al fondo recolectadas como cenizas de hogar [27].

Uno de los parámetros que influyen de manera directa en las características y propiedades de las partículas sólidas suspendidas en el flujo gaseoso es la temperatura de combustión. Durante este proceso transcurren un gran número de reacciones químicas, que están en función de la temperatura alcanzada. Cuanto más elevada sea la temperatura de combustión, mayor es la cantidad de material fundido, así mientras que con una temperatura de 1000°C el porcentaje alcanza sólo el 20% del total, con

temperaturas entre 1500°C y 1700°C, todas las fases minerales se encuentran ya fundidas [27].

Sólo si la temperatura es suficientemente elevada los minerales funden, y por efecto de la tensión superficial, las partículas silicoaluminosas adquieren forma esférica. Durante el enfriamiento, debido al contenido de SO₂ existente en el flujo de gases y la presencia de vapor de agua, se pueden depositar sulfatos en la superficie de las partículas, principalmente alcalinos, quedando así cargadas superficialmente y favoreciendo con ello la captación del polvo por precipitación electrostática (efecto Cottrell) [20]. Finalmente se procede a la recogida del polvo, constituido por las cenizas volantes que fluyeron en suspensión en el flujo de gases.

Por lo tanto, las cenizas volantes se pueden definir como el producto sólido y en estado de fina división procedente de carbón pulverizado en centrales termoeléctricas, que es arrastrado por los gases del proceso y recuperado de los mismos en los filtros [19]. Las características y propiedades de las cenizas volantes quedan configuradas durante su génesis en el proceso de la central térmica. Es importante indicar que la velocidad de enfriamiento de las cenizas volantes influye directamente en la vitrificación de las partículas. Si el enfriamiento es brusco, la proporción de fases cristalinas presentes en las cenizas será menor y por consiguiente su calidad será mayor, aumentando su capacidad reactiva, directamente relacionada con el contenido de material vítreo [20]

La composición química y mineralógica de las cenizas volantes depende principalmente del contenido de minerales no combustibles que posee el carbón, y que por tanto quedarán como residuos, y de las reacciones ocurridas durante el proceso de combustión [27]. Las distintas cenizas volantes pueden llegar a tener una composición muy variable, según la naturaleza del carbón de origen. La fracción arcillosa de los carbones es, en general, más elevada cuanto mayor es la edad del carbón. Las partículas que componen las cenizas son de elevada finura y pueden diferir unas de otras en su composición química y mineralógica, su contenido de vidrio (SiO₂ amorfa), su proporción y tipo de fases cristalinas, su distribución granulométrica, su morfología y en su proporción de los distintos tipos de partículas [20].

El contenido de vidrio en las cenizas volantes supera el 70%, en una proporción que depende de la velocidad con la que se produjo el enfriamiento, y en ello basan estos subproductos su capacidad reactiva [20]. Los factores principales que determinan la estructura del vidrio son la composición química y la historia térmica.

Por lo que respecta a la morfología de las cenizas volantes [27], éstas están formadas por múltiples partículas de diferente tamaño, textura y forma. Abundan las esferas, compactas o huecas, lisas o rugosas, que en ocasiones albergan en su interior otras esferas más pequeñas, denominadas plenosferas. En la superficie pueden apreciarse, con distinta frecuencia, depósitos y cristalizaciones, como sulfatos alcalinos, fácilmente solubles. Junto a las partículas redondeadas existen otras con formas irregulares formadas por cuarzo, inquemados y fragmentos vítreos.

La pérdida por calcinación tiene valores variables dependiendo del contenido de elementos que no se han quemado. Los restos de estos elementos que contienen las cenizas volantes son partículas no reactivas, porosas y rugosas, y no son apropiadas para la aplicación de las cenizas como adición al hormigón. Su proporción es baja, generalmente inferior al 5% [20].

Atendiendo a su composición química, las cenizas volantes se han clasificado en distintos grupos: silicoaluminosas y sulfocálcicas o silicocalcáreas, bajas en cal y altas en cal, respectivamente [19]. Las cenizas tienen un alto contenido de vidrio que puede llegar hasta el 90% [25], dependiendo del enfriamiento de la llama, y una baja proporción de compuestos cristalinos, cuya composición mineralógica difiere notablemente entre los tipos de cenizas volantes y está en relación directa con la propia composición del carbón de origen.

La finura es una de las características de las cenizas volantes que tiene mayor importancia en cuanto a su capacidad reactiva [19,28,29]. Esta propiedad se ve afectada, fundamentalmente, por el grado de pulverización del carbón, así como por el proceso térmico y el tipo de separadores de la central. La distribución de los tamaños de las partículas de las cenizas volantes se encuentra principalmente entre 200 μm y 1 μm [20].

La principal propiedad que poseen las cenizas volantes es su capacidad reactiva, lo que las hace aptas para múltiples aplicaciones y, específicamente, para su empleo como material de construcción [27]. El tipo de reactividad depende de las características propias de las cenizas volantes, es decir, según se trate de cenizas pertenecientes al grupo de bajas en cal o de altas en cal [27]. Unas y otras poseen diferente composición química y mineralógica que, junto a su contenido de vidrio y su grado de finura, condicionan sus propiedades.

Las cenizas volantes en general son materiales puzolánicos [30–32], debido a su capacidad de reaccionar con la portlandita a temperatura ambiente y en presencia de agua para formar compuestos insolubles y estables, que endurecen bajo agua.

Las cenizas volantes necesitan un período de tiempo más o menos largo para que se manifieste su reactividad puzolánica [33]. La duración de este período de inactividad depende fundamentalmente del tamaño de partículas de las cenizas volantes [28,29], del porcentaje y composición de los compuestos vítreos de las cenizas volantes, y del nivel de alcalinidad de la fase acuosa que rellena los poros en la pasta.

A partir de que se produce la activación de las cenizas, comienzan a generarse procesos de disolución de los componentes ácidos (sílice y alúmina) de las partículas de las cenizas y precipitación de geles cementicios que generan resistencias al sistema [20]. En este proceso el grado de alcalinidad de la fase acuosa de los poros va a influir decisivamente en los fenómenos de disolución. A medida que la reacción puzolánica avanza, con la consiguiente formación de geles, los niveles de alcalinidad de la fase acuosa de los poros se van consumiendo, así como la portlandita cuando se trata de mezclas con cemento [25].

El proceso global de la reacción puzolánica se puede comparar al que se produce en la hidratación del cemento Portland [30,32,33], esto es, disolución en medio acuoso de sus partículas y precipitación posterior de nuevos compuestos hidratados, con endurecimiento del material. En la reactividad de las cenizas juegan un papel prioritario, respecto a su composición química, el contenido de sulfatos, el

contenido de silicatos y aluminatos vítreos, que proporcionan la capacidad de reacción con cal, y los álcalis liberados fácilmente solubles [20].

La presencia de las cenizas volantes en los cementos modifica sus características debido, fundamentalmente a las repercusiones derivadas de la reactividad puzolánica en el conjunto de la microestructura del material hidratado [30,33], mejorando a largo plazo su durabilidad y propiedades mecánicas [34–36]. En este proceso influyen las propias características de las cenizas volantes, la composición y el tipo de cemento empleado, y el conjunto cemento/cenizas volantes.

1.2.4. Puzolanas naturales y calcinadas

Las puzolanas naturales son materias sólidas de naturaleza silíceo o sílico-aluminosa, que pueden combinarse con la cal aérea o con la procedente de la hidratación de los cementos, a temperatura ambiente y en la presencia de agua, para formar compuestos similares a los originados en la hidratación de los componentes principales del cemento Portland [20]. Estas puzolanas son de origen volcánico, sedimentario u orgánico.

La norma UNE-EN 197-1 [19] especifica que las puzolanas deben estar compuestas principalmente por óxido de silicio reactivo, SiO_2 , y óxido de aluminio, Al_2O_3 , así como de pequeñas cantidades de Fe_2O_3 y otros óxidos. Para su empleo como adición al cemento, el contenido de SiO_2 reactivo no debe ser inferior al 25% en masa.

La norma UNE-EN 197-1 [19] clasifica a las puzolanas en “puzolana natural (P)”, normalmente materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias con composición química y mineralógica adecuadas, y en “puzolana natural calcinada (Q)” en las que se incluyen los materiales de origen volcánico, arcillas, esquistos o rocas sedimentarias activadas por tratamiento térmico que cumplan las especificaciones generales exigidos a los materiales puzolánicos.

1.2.5. Esquisto calcinado

El esquisto calcinado se produce en un horno específico que alcanza temperaturas de 800°C. Debido a este proceso de producción y a su composición química, el esquisto calcinado presenta fases del clínker, especialmente aluminato monocálcico y silicato bicálcico [19,20]. Igualmente, destaca la presencia de dióxido de silicio, y pequeñas cantidades de óxido de calcio libre y sulfato de calcio. En ese caso, el esquisto calcinado posee por tanto propiedades hidráulicas y puzolánicas.

A 28 días, la resistencia a compresión del esquisto calcinado, obtenida según la norma UNE-EN 196-1 [37] tiene que ser igual o mayor que 25 MPa [19]. Además, la expansión del esquisto calcinado han de ser inferior a 10 mm [19], determinada de acuerdo con la norma UNE-EN 196-3 [38] en una mezcla formada por esquisto calcinado y un cemento Portland sin adiciones tipo CEM I, con proporciones del 30% y del 70% en masa respectivamente. Por otra parte, se ha de tener en consideración que si el esquisto calcinado presenta un contenido de sulfato (SO_3) que exceda al umbral máximo que se permite para el cemento, el fabricante ha de tenerlo en cuenta con el fin de disminuir adecuadamente el contenido de otros componentes del cemento que poseen sulfato de calcio.

1.2.6. Humo de sílice

El humo de sílice es un subproducto que se origina en la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos eléctricos de arco para la producción de silicio y ferrosilicio [19,20].

Se caracteriza por la gran finura de sus partículas y su gran actividad puzolánica [39,40]. Esta adición confiere al hormigón una elevada compacidad y resistencia mecánica por lo que tiene gran aplicación en la fabricación de hormigones de alta resistencia [12]. Su porcentaje de sustitución por clínker suele venir limitado por la alta demanda de agua en el amasado, aunque este hecho puede subsanarse con el empleo de superplastificantes [20].

Esta adición acelera los procesos de hidratación del cemento [25]. Por otro lado, sus finas partículas son capaces de rellenar los espacios existentes entre los

granos de cemento y los áridos así como entre las propias partículas de cemento, consiguiendo así una microestructura más densa [41]. De esta forma se consiguen mayores resistencias y menor permeabilidad [35,42]. Es un material reactivo, y debe contener al menos un 85% de sílice en partículas muy pulverizadas.

1.3. Nuevas adiciones al cemento Portland

Como se ha comentado previamente el beneficio medioambiental que conlleva el uso de adiciones en el cemento se produce en dos vertientes. La primera de ellas es la ya indicada relacionada con la reducción del consumo de combustibles fósiles y la consiguiente disminución de emisiones, al fabricar más cemento con menos clínker. El segundo aspecto positivo tiene que ver con que algunas de las adiciones empleadas son residuos de otros sectores industriales, por lo que con su reutilización se evita el impacto ambiental que produciría el tener que almacenarlos en vertederos.

Entre los residuos empleados como adiciones normalizadas al cemento destacan las cenizas volantes, la escoria granulada de alto horno y el humo de sílice, descritas con anterioridad este capítulo de la tesis doctoral. No obstante, la disponibilidad de estas adiciones “clásicas” podría reducirse en el futuro, especialmente en el caso de las cenizas volantes, debido al progresivo cierre o transformación de las centrales térmicas de carbón, así como en relación con el contexto actual centrado en la disminución de la contaminación de todo tipo de industria. Por ello, como complemento a las adiciones normalizadas o “clásicas”, la investigación de nuevos materiales cementicios suplementarios es cada vez más importante. Es por esta razón que la búsqueda de nuevas adiciones constituye un importante campo de investigación en la actualidad. Algunos ejemplos de estas nuevas adiciones no normalizadas son las cenizas de cáscara de arroz, las cenizas de biomasa, el polvo de vidrio, el metacaolín, el polvo de ladrillo, los lodos rojos, el polvo de mármol, la ceniza volcánica y el residuo del catalizador de craqueo catalítico, entre otras. A continuación, se explicarán los aspectos de mayor interés de estas adiciones.

1.3.1. Cenizas de cáscara de arroz

El arroz es uno de los alimentos más consumidos a nivel mundial. El principal residuo agrícola producido por este cultivo es su cáscara. La cáscara de arroz está formada por fibras orgánicas, que contienen un 50% de celulosa ($C_5H_{10}O_5$), un 30% de lignina ($C_7H_{10}O_3$) y un 20% de sílice (SiO_2) [43]. Cuando se produce la incineración de la cáscara de arroz, durante la combustión se eliminan la lignina y la celulosa, quedando de este modo la ceniza compuesta principalmente por sílice, llegando a contenidos en torno al 95% de este compuesto, dependiendo de la eficiencia en el proceso de combustión [43]. Al respecto, es de interés indicar que la incineración de la cáscara de arroz produce una cantidad importante de cenizas, de hecho según lo publicado por Mehta [44], ningún otro producto de desecho de la agricultura produce tantas cenizas después de su incineración.

La ceniza de cáscara de arroz posee un carácter puzolánico con elevada reactividad, dado su elevado contenido en sílice amorfa [44], anteriormente mencionado, datando las primeras investigaciones relacionadas con este residuo de la década de 1970 [43]. Las partículas de la ceniza de cáscara de arroz se caracterizan también por tener una baja densidad y un carácter abrasivo [43], presentando un mayor tamaño que las de humo de sílice.

Existen publicaciones que apuntan a la posibilidad de utilizar esta adición como reemplazo del cemento Portland incluso en hormigones de alta resistencia, destacando el trabajo de Mehta [44], que apunta que la ceniza de cáscara de arroz podría tener un comportamiento similar al humo de sílice. En relación con ello, también es de destacar el trabajo de Zhang et al. [45], en el que se estudió el comportamiento de un hormigón con un contenido del 10% de cenizas de cáscara de arroz, comparado con un hormigón de referencia sin adiciones y un hormigón con un 10% de humo de sílice. En la Figura 1.2 se representa la evolución de la resistencia a compresión hasta un año obtenida por estos autores [45] en los diferentes hormigones estudiados. Como se puede observar, la resistencia a compresión del hormigón con ceniza de cáscara de arroz fue muy similar a largo plazo a la registrada para el

hormigón de referencia, aunque ligeramente inferior a la obtenida para el hormigón con humo de sílice. Este mismo trabajo [45] también concluyó que el hormigón con cenizas de cáscara de arroz presentaba un excelente comportamiento frente a ciclos de hielo y deshielo.

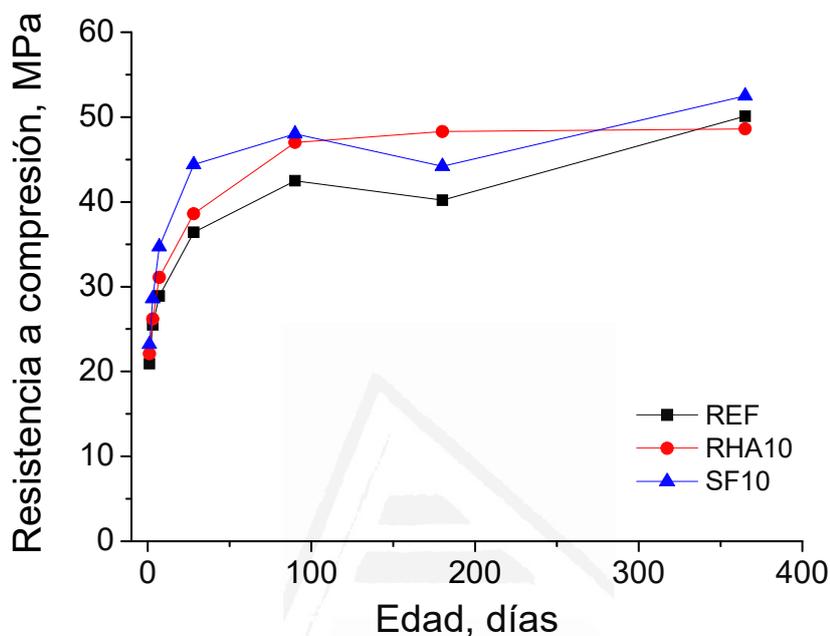


Figura 1.2. Evolución de la resistencia a compresión en hormigones con ceniza de cáscara de arroz (RHA10), humo de sílice (SF10) y de referencia (REF). La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por Zhang et al. [45].

Aunque es posible llegar a porcentajes de sustitución de clínker por cenizas de cáscara de arroz de en torno al 70% [43], parece ser que los porcentajes entre el 10% y el 20% [44] son los más adecuados para producir una mejora significativa de las propiedades mecánicas y de la durabilidad (resistencia al ingreso de cloruros, permeabilidad, resistencia al ataque por sulfatos y carbonatación) de materiales base cemento. En esta línea, también resulta de interés mencionar el trabajo de Khan et al. [46], en el que se indica que mezclas que contienen un 25% de cenizas de cáscara de arroz en sustitución de cemento Portland, mostraron prácticamente idéntica resistencia a compresión que la mezcla de control con un 100% de cemento Portland sin adiciones. Por otro lado, esta misma publicación [46], también apunta que las

mezclas con un mayor porcentaje de cenizas de cáscara de arroz presentaron menores resistencias a compresión, sugiriendo la posibilidad de estudiar su uso en elementos constructivos no estructurales, donde la resistencia mecánica no es un factor determinante. Finalmente, de acuerdo con Mehta [44], las mezclas de cemento Portland con un 10% de ceniza de cáscara de arroz también son eficaces para combatir las reacciones árido-álcali.

1.3.2. Cenizas de biomasa

En el contexto actual de búsqueda de combustibles alternativos a los tradicionales (gas natural, petróleo, carbón, etc.) y de vías para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, el uso de biomasa para la producción de energía es vista por algunos autores como una posible solución renovable y más sostenible [47]. No obstante, la utilización de biomasa conlleva la generación de cenizas, cuyo almacenamiento en vertederos puede constituir un problema desde el punto de vista medioambiental y económico [48]. Por esta razón, se han buscado posibles formas de reutilizar las cenizas de biomasa, entre las que se ha planteado su utilización como adición en materiales base cemento, dado el contenido relativamente de SiO_2 en estas cenizas [49,50], con presencia también de Al_2O_3 y CaO [51,52].

En esa línea, es de destacar la existencia de diversos trabajos. Uno de ellos es el desarrollado por Teixeira et al. [53], que apunta que la adición de un 0,5% de cenizas de biomasa conllevó una mejora en términos de calidad del hormigón, en comparación con un hormigón con un alto contenido en cenizas volantes. Por otra parte, en el trabajo de Cunha [54] se indica que el uso de estas cenizas puede contribuir a reducir los problemas en el hormigón relacionados con la disminución del pH y de la presencia de compuestos alcalinos, y en consecuencia mejorar el comportamiento frente a la corrosión de las armaduras en las estructuras de hormigón.

En lo referente a las propiedades de los materiales base cemento con cenizas de biomasa, varios autores [53,55] han indicado que la incorporación de esta adición disminuye ligeramente la trabajabilidad y trae consigo el desarrollo menores

resistencias mecánicas a cualquier edad de maduración, independientemente del porcentaje de sustitución. En el caso de la absorción de agua, algunos autores [56] indican que cuanto mayor es el contenido en cenizas de biomasa, más elevado es este parámetro, aunque los valores que se obtienen son aceptables para la mayoría de los materiales de construcción. En la Figura 1.3 se representa la variación de la absorción de agua en función del porcentaje de sustitución de clínker por cenizas de biomasa según los resultados de Udoeyo et al. [56], donde se observa que para un porcentaje del 5% la absorción es de un 0,4%, mientras que cuando el contenido de cenizas se incrementa hasta un 30%, la absorción registrada también aumenta, llegando a un 1,05% aproximadamente.

Respecto a la carbonatación, según Teixeira et al. [53], contenidos elevados de cenizas de biomasa en materiales base cemento mejoran la resistencia a la carbonatación a 28 días. Por último, una de las incertidumbres acerca de las cenizas de biomasa es que su rendimiento disminuye con el aumento de la temperatura de combustión, particularmente por encima de 1000°C [57,58].

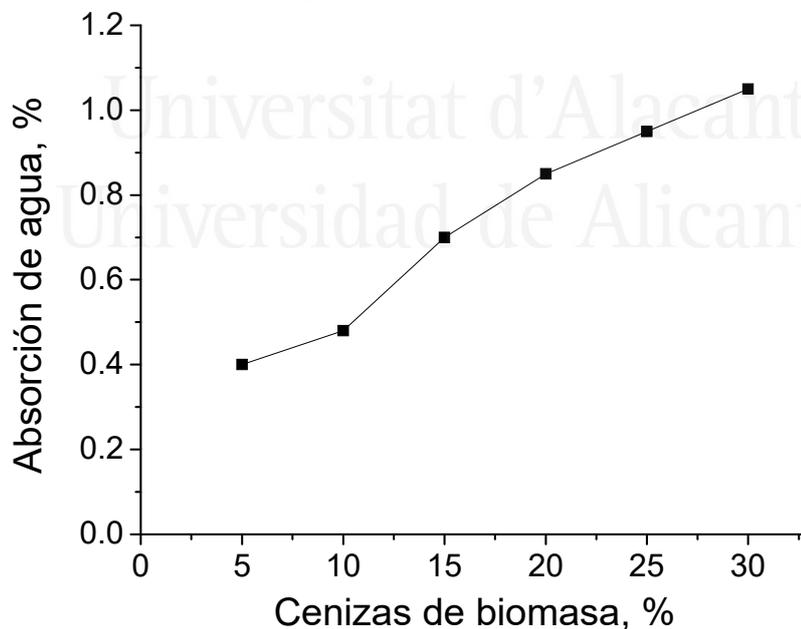


Figura 1.3. Relación entre la absorción de agua y el porcentaje de sustitución de clínker por cenizas de biomasa. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por Udoeyo et al. [56].

1.3.3. Polvo de vidrio

En relación con los residuos de vidrio, es de destacar que según los datos publicados por el Instituto Nacional de Estadística, en el año 2019 en España se generaron 904.986 toneladas de este residuo. Respecto a la reutilización de este residuo en materiales de construcción, dado su alto contenido en sílice, se han desarrollado trabajos a nivel internacional que muestran que puede ser utilizado como reemplazo del clínker, sin disminuir considerablemente las propiedades de los materiales base cemento. Dado que el polvo de vidrio es una de las adiciones con la que se ha trabajado en la presente tesis doctoral, como parte de este capítulo 1 se ha realizado una revisión bibliográfica más detallada acerca de los efectos en las propiedades de los materiales base cemento de esta adición, que se incluye en el epígrafe 1.4.

1.3.4. Metacaolín

Aunque los estudios del uso de metacaolín en el hormigón son relativamente recientes, su empleo como material puzolánico ya era conocido desde tiempo de los romanos, a través de la molienda de baldosas y ladrillos cerámicos en lugares donde no había disponibilidad de materiales volcánicos [43].

El caolín es una arcilla que pertenece a la clase de los silicatos. Para que desarrolle actividad puzolánica, esta adición debe ser calcinada de forma controlada a temperaturas del orden de 700-900°C [59]. En lo referente al porcentaje óptimo de reemplazo de clínker por metacaolín, varios autores [60,61] apuntan que sería de en torno a un 10%. De acuerdo con lo publicado por Dinakar et al. [60] con ese porcentaje de sustitución, la adición de metacaolín trae consigo una menor porosidad total, un mayor refinamiento de la microestructura, un incremento de la resistencia a compresión, una reducción de la permeabilidad al agua, una menor absorción y una mayor resistencia al ingreso de cloruros.

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Poon et al. [61] que también indicaron que la incorporación de un 10% de metacaolín en pastas de cemento mejoraba la resistencia a compresión a 3 y 90 días en comparación con las probetas de control, y mostraron que esta adición tiene un impacto significativo en la evolución de la estructura porosa, debido a su actividad puzolánica y finura. Finalmente, en relación con los efectos de mayores porcentajes de metacaolín como reemplazo del clínker, es de destacar la publicación de Wild et al. [62], en la que se estudiaron hormigones con contenidos en esta adición de hasta el 30%, que presentaron una resistencia a compresión más elevada que los hormigones de referencia al cabo de 90 días, según se puede observar en la Figura 1.4.

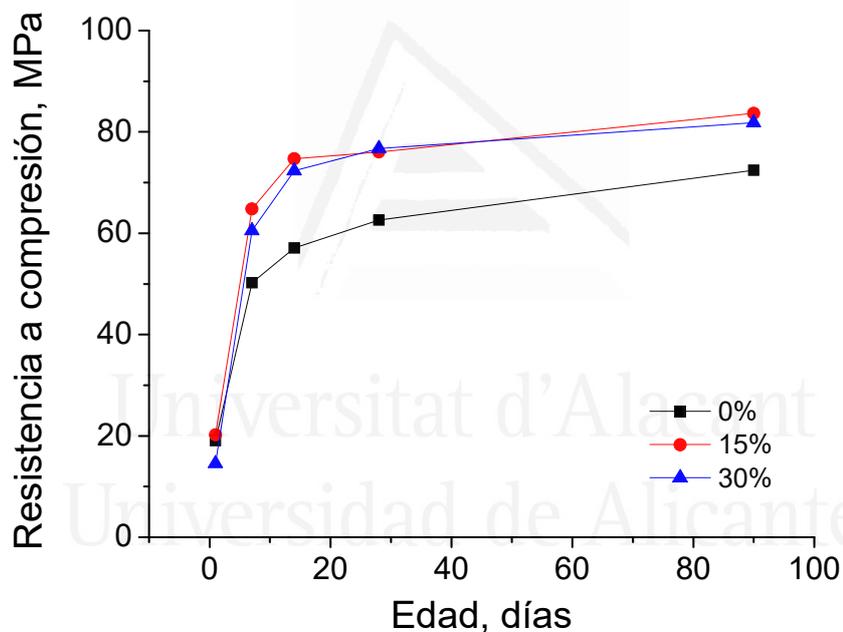


Figura 1.4. Evolución de la resistencia a compresión en hormigones con diferentes porcentajes de metacaolín. La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Wild et al. [62].

1.3.5. Polvo de ladrillo

En lo que respecta a los residuos de ladrillo, tanto provenientes de una fabricación defectuosa como procedentes de la demolición de construcciones, además

de su conocida reutilización como árido reciclado en hormigones, últimamente también se han desarrollado investigaciones para evaluar su aptitud de cara a ser utilizados en forma pulverizada como reemplazo del clínker. Esta es una de las adiciones utilizadas en los trabajos experimentales de esta tesis doctoral, por ello dentro de este capítulo 1 se ha realizado una revisión bibliográfica más detallada sobre la influencia del polvo de ladrillo en la microestructura, propiedades de durabilidad y mecánicas de los materiales base cemento. Esta revisión bibliográfica se ha desarrollado en el punto 1.5 de este capítulo.

1.3.6. Lodos rojos

Los lodos rojos son los residuos procedentes de la digestión de los minerales de bauxita con sosa caústica durante la producción de la alúmina mediante el proceso Bayer. Por cada tonelada de alúmina extraída, se generan como promedio 1,6 toneladas de lodos rojos y se estima que a nivel mundial se producen anualmente más de 66 millones de toneladas de estos residuos [63,64].

Esta cantidad tan elevada supone un grave problema medioambiental en las zonas donde esta industria está implantada, y además tiene un enorme coste económico (entre el 1% y el 2% del precio de la alúmina), ya que los residuos han de depositarse en balsas que requieren gran cantidad de espacio (aproximadamente 1 km² cada 5 años para una planta que produzca un millón de toneladas de alúmina por año) [65]. Su eliminación por vertido directo al mar es también altamente contaminante, puesto que los metales tóxicos que llevan asociados pueden dispersarse a grandes distancias.

Los lodos rojos se presentan en forma de fango con una concentración de sólidos entre el 10% y el 30%, y un pH altamente alcalino. Entre sus principales componentes están el óxido de hierro (Fe₂O₃), alúmina (Al₂O₃), sílice (SiO₂) y óxido de calcio (CaO) [66]. Las principales fases mineralógicas detectadas son hematita, goethita, gibbsita, bohemita, calcita, aluminatos cálcicos, cuarzo, rutilo, caolinita y otros aluminosilicatos [67].

Durante los últimos tiempos, se han realizado numerosas investigaciones acerca de la posible utilización de los lodos rojos, que abarcan diversos campos. Entre ellas, destacan los estudios enfocados a su aplicación en materiales de construcción y estructurales [68–70]. Concretamente, por lo que respecta a su uso en materiales base cemento, en vista de su composición, es posible que los lodos rojos tengan actividad puzolánica [71]. Además, varias investigaciones [72,73] han demostrado que mejoran la protección frente a la corrosión de las armaduras de acero embebidas en el hormigón. También se ha reportado que la incorporación de lodos rojos trae consigo un mayor refinamiento de la microestructura, según se puede observar en la Figura 1.5, y un adecuada resistencia al ingreso de cloruros [71]. No obstante, parece ser que el empleo de porcentajes elevados de reemplazo de clínker por esta adición da lugar a un empeoramiento del comportamiento mecánico de los materiales base cemento [71].

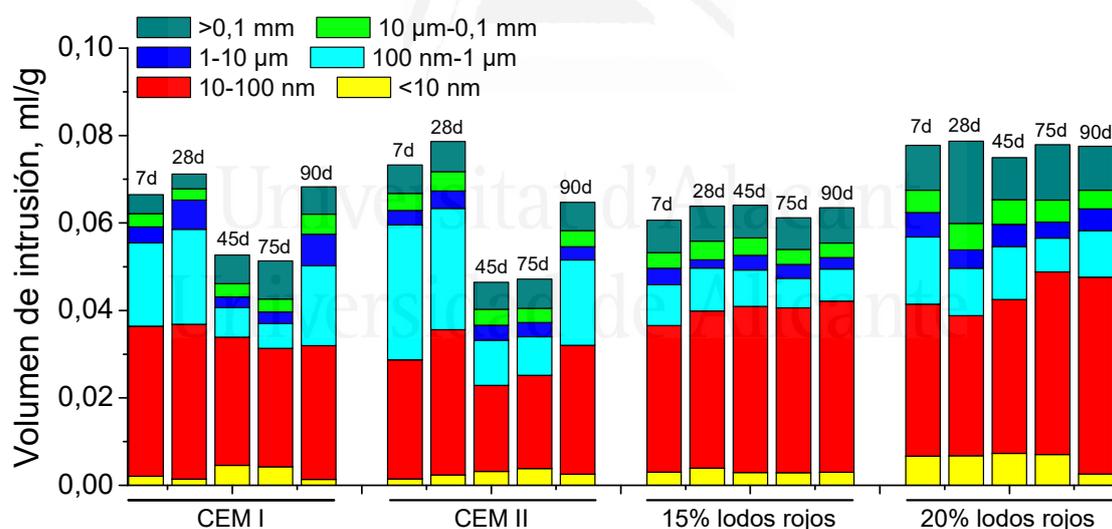


Figura 1.5. Distribuciones de poros por tamaño obtenidas para morteros preparados con un cemento CEM I y con un cemento CEM II/B-V, y para morteros en los que se ha reemplazado un 15% y un 20% de clínker por lodos rojos. La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Ortega et al. [71].

Por último, a pesar de sus efectos beneficiosos, uno de los principales problemas que plantea el uso de lodos rojos en grandes volúmenes, tanto en la industria del cemento como en otros sectores industriales, es su alto contenido en agua, lo que aumenta la demanda de energía y dificulta su manejo y transporte.

1.3.7. Polvo de mármol procedente de lodos de corte y pulido

El polvo procedente del corte y pulido de mármol y de rocas ornamentales en general no es por sí mismo un residuo contaminante, ya que está compuesto mayoritariamente por óxido de calcio (CaO) con escasa presencia de sílice (SiO₂) [74,75]. No obstante, su almacenamiento en vertederos constituye un problema, puesto que puede producir daños medioambientales, especialmente por su impacto visual y por la contaminación del agua.

En vista de ello, la reutilización del polvo de mármol también constituye un importante ámbito de investigación en la actualidad. Estudios recientes [76,77] han demostrado la aptitud de los polvos de mármol y otras rocas procedentes de lodos de corte como materiales cementicios suplementarios y se ha reportado su buen comportamiento en hormigones autocompactantes [78] y hormigones estructurales [79].

Respecto al porcentaje óptimo de reemplazo de clínker por polvo de mármol, algunos autores [80] apuntan que entre el 5% y el 10% sería lo más adecuado desde el punto de vista del desarrollo de propiedades de los materiales base cemento. En relación con ello, es de destacar el trabajo de Aruntas et al. [80], en el que se estudió el comportamiento de morteros con porcentajes de polvo de mármol del 2,5%, 5%, 7,5% y 10% en peso como reemplazo de clínker, en comparación con morteros preparados con cementos normalizados tipos CEM I y CEM II. Según los resultados de estos autores [80], los morteros que incorporaban polvo de mármol mostraron resultados de la resistencia a compresión a 28 días compatibles con los requisitos de la norma EN 197-1 para cementos comerciales. Además, según se puede observar en la Figura 1.6, al cabo de 90 días los morteros con polvo de mármol presentaron resistencias a

compresión similares a las observadas para los de CEM I, y superiores a las obtenidas para los morteros elaborados con cemento tipo CEM II.

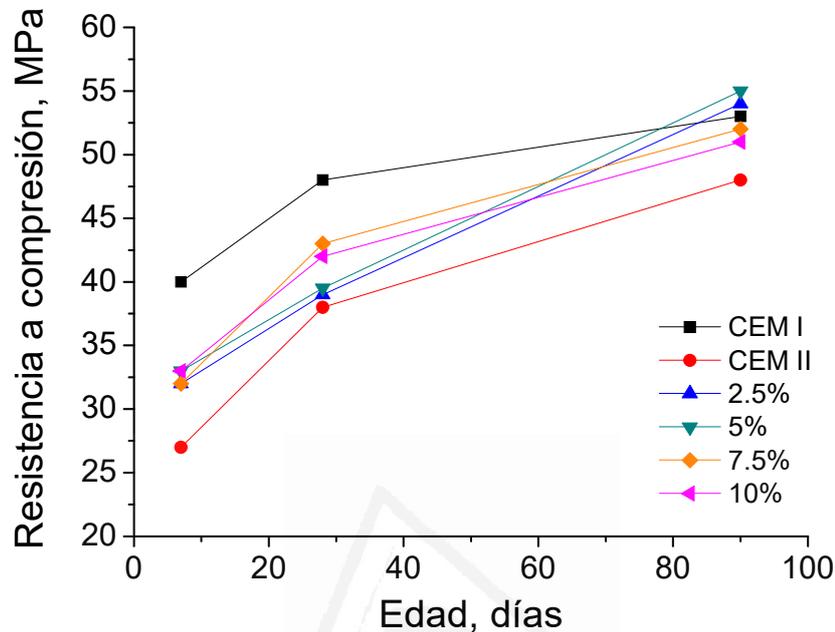


Figura 1.6. Evolución de la resistencia a compresión en morteros con porcentajes de polvo de mármol del 2,5%, 5%, 7,5% y 10%, comparado con morteros elaborados con cementos normalizados tipos CEM I y CEM II. La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Aruntas et al. [80].

1.3.8. Ceniza volcánica

La mayoría de materiales de origen volcánico poseen carácter puzolánico de manera natural, por lo que se han empleado como materiales de construcción desde hace siglos. En el caso de las cenizas volcánicas, se genera un gran volumen de ellas durante las erupciones volcánicas y pueden llegar a alcanzar zonas relativamente alejadas del punto de emisión, dando lugar a problemas para su gestión y almacenamiento. Además, la naturaleza de estas cenizas puede variar en función de la tipología de erupción volcánica. En vista de ello, una posible reutilización de estas cenizas volcánicas podría ser su empleo en la elaboración de materiales cementicios, particularmente como reemplazo del clínker. Por otra parte, añadir que las cenizas

volcánicas podrían englobarse dentro de las puzolanas naturales definidas en la norma UNE-EN 197-1 [19], no obstante su utilización en cementos comerciales es relativamente escasa, siendo necesarios su caracterización y estudio dependiendo de su origen para evaluar su aptitud de cara a emplearse en materiales base cemento. Esta adición es una de las que se ha estudiado en la presente tesis doctoral. Por esta razón, en este capítulo 1 se ha incluido una revisión bibliográfica más detallada sobre los efectos de la ceniza volcánica en el desarrollo de la estructura porosa y propiedades de materiales base cemento. Esta revisión bibliográfica se incluye en el punto 1.6 de este capítulo.

1.3.9. Residuo del catalizador de craqueo catalítico

El catalizador de craqueo catalítico es un material de base silicoaluminosa y estructura zeolítica que se emplea en las refinerías de petróleo [81]. Una vez que este material pierde sus propiedades catalíticas, se ha de sustituir por un nuevo catalizador, desechándose el residuo de catalizador desactivado [81].

Este residuo presenta un elevado contenido en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) [81], por lo que desde hace algún tiempo se han desarrollado investigaciones para el estudio de sus propiedades como material puzolánico, de cara a evaluar su uso como adición en hormigones y morteros. En relación con ello, es de interés indicar que la molienda del residuo de catalizador de craqueo catalítico mejora su actividad puzolánica [82].

Respecto al desarrollo de la microestructura, varios autores [83,84] apuntan que la incorporación de este residuo reduce la porosidad capilar en materiales base cemento. Además, esta densificación de la microestructura causada por la actividad puzolánica del residuo de catalizador de craqueo catalítico mejora las propiedades mecánicas y de durabilidad de estos mismos hormigones. En este línea, Zornoza et al. [84] reportaron una reducción en los coeficientes de difusión de cloruros en morteros que incorporaban hasta un 20% de residuo del catalizador de craqueo catalítico como reemplazo del clínker, según se puede observar en la Figura 1.7. Según estos mismos

autores [84], esta mayor resistencia al ingreso de cloruros conllevó un mejor comportamiento frente a la corrosión de los morteros con este residuo, comparado con las muestras de referencia, recomendando por tanto su uso en estructuras de hormigón armado expuestas al ataque por cloruros. Del mismo modo, también parece ser que la presencia de este residuo puede traer consigo una mejora de la resistencia del hormigón frente a las heladas [85].

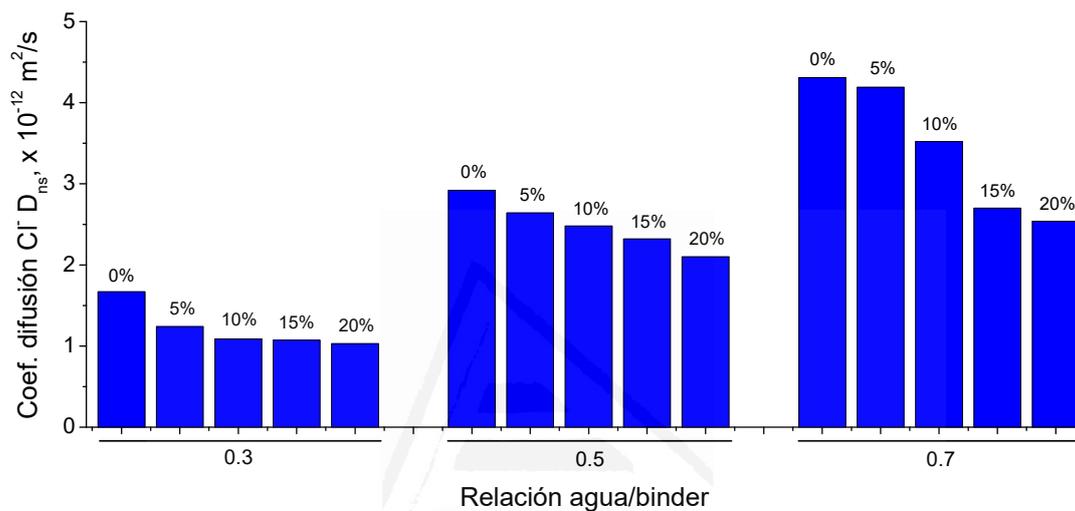


Figura 1.7. Resultados del coeficiente de difusión de cloruros en estado no estacionario a 28 días en función del contenido en residuo del catalizador de craqueo catalítico (0%, 5%, 10%, 15% y 20%) para diferentes relaciones agua/binder. La figura se ha preparado en base a los resultados publicados por Zornoza et al. [84].

Por otra parte, otros autores [86,87] apuntan que la trabajabilidad de los materiales base cemento que incorporan residuo de catalizador de craqueo catalítico disminuye, lo cual se relacionaría con la alta superficie específica de esta adición, que conllevaría una elevada absorción de agua [81]. En lo referente a las propiedades mecánicas, varios trabajos [88,89] reportan que el empleo de este residuo produce una mayor resistencia a compresión, indicando que estos efectos beneficiosos son notables a edades tempranas para porcentajes de sustitución bajos, mientras que para

contenidos mayores de residuo estos efectos son más destacables a edades mayores de maduración [90].

1.4. Polvo de vidrio

El reciclado del vidrio surge de la necesidad del reutilizar este tipo de desechos, ya que los residuos de vidrio han aumentado de forma gradual en los últimos años debido al gran empleo de este material en nuestra sociedad. Además, este tipo de residuos requiere de mucho espacio en los vertederos y no es biodegradable, lo que provoca graves problemas medioambientales.

Se estima que los residuos de vidrio representan alrededor del 5% de los residuos domésticos [91]. En Europa, el porcentaje de reciclaje de vidrio, en su mayoría procedente de envases, es relativamente alto, alcanzando el 73% [92]. No obstante, en el continente americano, la tasa de reciclaje de vidrio es todavía baja, como por ejemplo en Estados Unidos, donde solamente en torno a un 35% de los residuos de vidrio se reciclan anualmente [91].

En vista de ello, entre las diferentes opciones para la reutilización de los residuos de vidrio, se ha planteado su posible empleo en materiales de construcción. En esta línea, diversos estudios [93–95] apuntan que el polvo de vidrio puede ser utilizado como sustituto del clínker debido a su alto contenido en sílice, por lo que sería capaz de desarrollar propiedades puzolánicas. Esta actividad puzolánica permitiría mejorar las propiedades de durabilidad y mecánicas de materiales base cemento [96], como podría ser la retracción por secado [97], la resistencia al ingreso de cloruros [94] y la reducción del calor de hidratación [98].

Sin embargo, una de las dificultades que plantea el uso del residuo vidrio en los materiales cementicios es la posibilidad de que los álcalis del cemento Portland y la sílice del vidrio reaccionen en presencia de humedad, dando lugar a una reacción química denominada álcali-sílice. Por esta razón, no siempre han sido satisfactorios los resultados obtenidos al emplear adición de polvo de vidrio, ya que esta reacción da lugar a expansiones internas, generando microfisuras y produciendo en general un

deterioro y una pérdida de prestaciones del material [99]. Con el fin de resolver este problema, varios autores han llegado a la conclusión de que el uso de residuos de vidrio en el hormigón sólo debe emplearse como polvo fino, ya que las partículas más gruesas suelen ser las más susceptibles de producir efectos perjudiciales a causa de la reacción álcali-sílice [94] anteriormente mencionadas. Aunque el uso de partículas finas es una de las soluciones eficaces para el uso del vidrio como adición en el cemento, también hay que tener en cuenta que la molienda del vidrio representa un coste importante, ya que se necesitan varias horas de tratamiento para obtener una finura casi equivalente a la del cemento [100].

En esta línea, es de destacar el trabajo desarrollado por Letelier et al. [101], en el cual se estudió la influencia del tamaño de partícula en función del porcentaje de polvo de vidrio respecto a las propiedades mecánicas y de durabilidad de morteros 28 días. En esta investigación [101], las morteros se prepararon con porcentajes de sustitución de cemento por polvo de vidrio del 10%, 20% y 30% y los tamaños de partícula de esta adición estudiados fueron de 38 μm , 45 μm y 75 μm . De acuerdo con los resultados obtenidos, Letelier et al. [101] concluyeron que la finura del polvo de vidrio es uno de los factores que influyen en las propiedades de absorción y capilaridad del hormigón. Sin embargo, en las propiedades mecánicas, la diferente finura no afectaba significativamente. Entre los tamaños de partícula analizados en ese trabajo [101], la granulometría de 38 μm es la que permitiría aumentar la sustitución del cemento hasta un 30% manteniendo unas propiedades adecuadas. A modo de ejemplo, en la Figura 1.8 se representan los resultados de la porosidad efectiva a 28 días obtenidos por estos autores en función del contenido de polvo de vidrio y su tamaño de partícula.

Del mismo modo, Shao et al. [102] estudiaron la actividad puzolánica del polvo de vidrio molido con una finura por debajo de 38 μm . Estos autores [102] observaron que el hormigón con un 30% de polvo de vidrio como adición al cemento mostró una menor resistencia a compresión antes de los 28 días que las muestras de referencia, pero una mayor resistencia a los 90 días, lo cual atribuyeron a la reacción puzolánica del polvo de vidrio. Además, otros trabajos también han constatado que la actividad

puzolánica del polvo de vidrio aumenta al disminuir el tamaño de las partículas [103] y al incrementar la temperatura de curado [104,105]. Por otra parte, Dyer et al. [106] concluyeron en sus estudios que la hidratación del cemento se aceleraba con la presencia del polvo de vidrio, posiblemente debido a la disolución de los álcalis de las partículas de esta adición. Sin embargo, la cantidad de álcalis liberados es insuficiente para compensar la hidratación y la reducción de la resistencia a la edad temprana causada por menor presencia de clínker. Estos resultados son acordes a los obtenidos por otros investigadores como Du et al. [107] y Schwarz et al. [108].

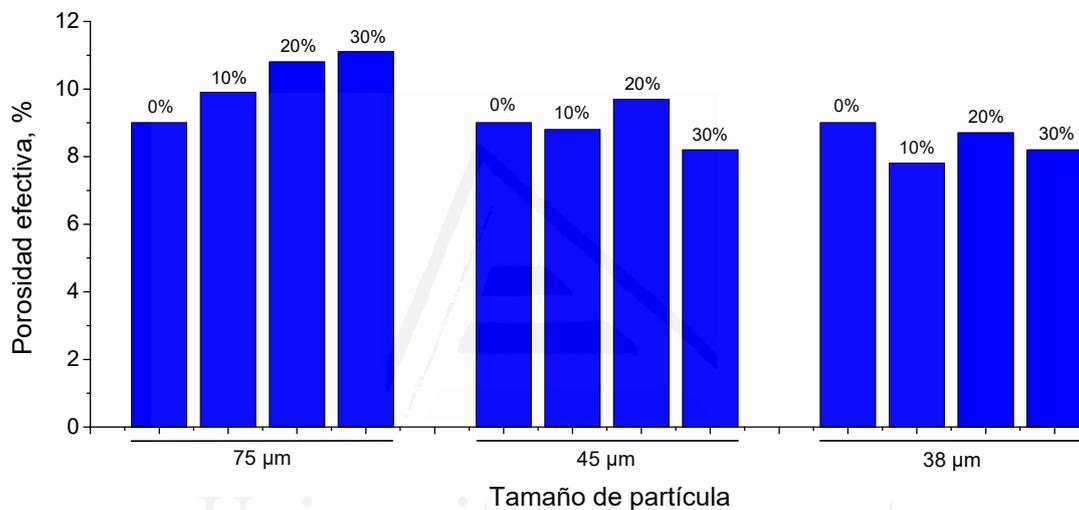


Figura 1.8. Resultados de la porosidad efectiva a 28 días en función del contenido en polvo de vidrio (0%, 10%, 20% y 30%) para diferentes tamaños de partícula (75, 45 y 38 μm). La figura se ha elaborado en base a los resultados publicados por Letelier et al. [101].

Harrison et al. [109] analizaron la influencia del polvo de vidrio en materiales base cemento, tanto respecto a su uso como reemplazo de árido como a su empleo en sustitución del cemento. De acuerdo con lo reportado por estos autores [109], los resultados más prometedores se dan para contenidos de polvo de vidrio del orden del 20% como máximo, ya que no se perjudicaría a las propiedades mecánicas de los materiales, obteniéndose resultados muy similares a los de las adiciones tradicionales. Igualmente, estos autores [109] sugieren que para sustituciones superiores al 30%

sería cuando podrían producirse mayores impactos negativos en estas propiedades, apuntando a una disminución proporcional a medida que aumenta el porcentaje de polvo de vidrio. Esta reducción de las prestaciones mecánicas de materiales base cemento con contenidos elevados de polvo de vidrio, se puede ilustrar con los resultados obtenidos por Más-López et al. [110], que estudiaron hormigones con contenidos de polvo de vidrio del 70% y 80% como reemplazo de cemento tipo CEM I, obteniendo hasta 90 días resistencias a compresión considerablemente menores que las observadas para el hormigón de referencia, según se puede observar en la Figura 1.9.

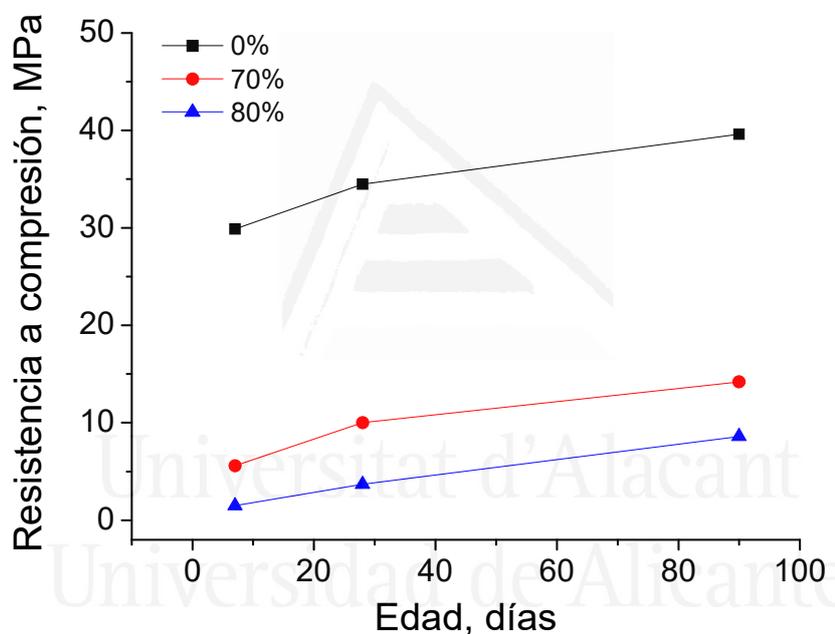


Figura 1.9. Evolución de la resistencia a compresión hasta 90 días de hormigones con diferentes porcentajes de polvo de vidrio como reemplazo de cemento tipo CEM I (0%, 70% y 80%). La figura se ha elaborado a partir de los resultados obtenidos por Más-López et al. [110].

En lo referente a la durabilidad de los materiales base cemento con esta adición, destacar el trabajo de Schwarz et al. [95], en el cual se estudió un hormigón que contenía un 10% de polvo de vidrio en sustitución del cemento hasta una edad de 90 días. Según los resultados de estos autores [95], la incorporación de esta adición

trajo consigo una reducción en el ingreso de los cloruros, así como en la absorción de agua, aunque también reportaron una reducción de la resistencia a compresión en comparación con los hormigones de cemento Portland sin adiciones.

En relación con ello, también son relevantes los resultados obtenidos por Matos et al. [94], que analizaron las propiedades de durabilidad de morteros con contenidos de polvo de vidrio de un 10% y un 20%, comparado con un mortero con un 10% de humo de sílice y un mortero de referencia sin adiciones. En este trabajo [94] se observó que el coeficiente de difusión de cloruros en estado no estacionario fue menor en los morteros con polvo de vidrio que en el de referencia, mostrando valores similares a los observados en el mortero con humo de sílice, según se puede observar en la Figura 1.10.

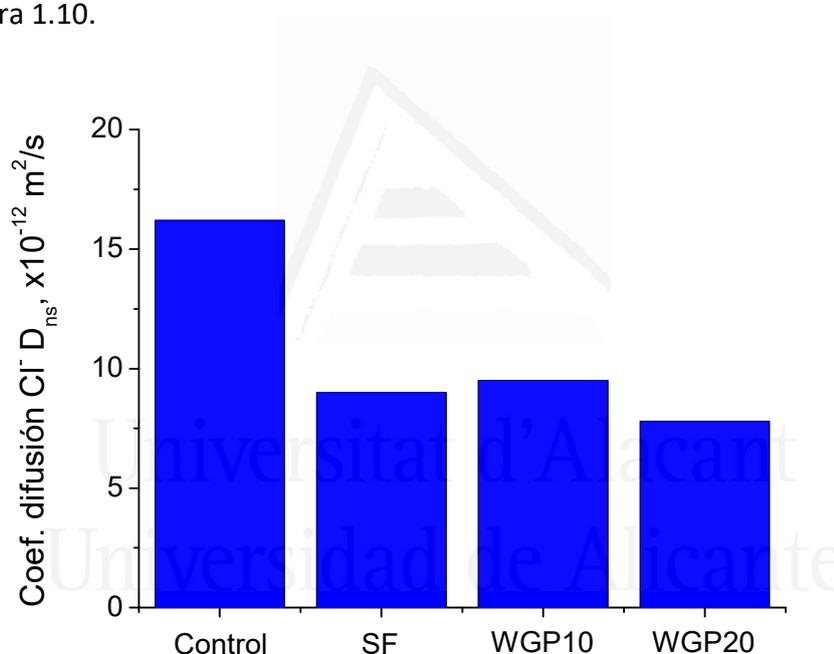


Figura 1.10. Resultados del coeficiente de difusión de cloruros en estado no estacionario obtenidos en un mortero preparado con cemento tipo CEM I sin adiciones (control), en un mortero que contiene un 10% de humo de sílice como reemplazo de cemento CEM I (SF) y en dos morteros en los que un 10% (WGP10) y un 20% (WGP20) de CEM I ha sido sustituido por polvo de vidrio. La figura se ha preparado en base a los resultados publicados por Matos et al. [94].

Respecto a la carbonatación, estos autores [94] observaron mayores profundidades en los morteros con polvo de vidrio que en el de referencia. No obstante, si estos se comparan con el mortero con humo de sílice, el mortero con un 10% de polvo de vidrio presentó menor profundidad del frente de carbonatación, mientras que este parámetro fue relativamente similar en las muestras con un 20% de polvo de vidrio y con un 10% de humo de sílice, tal como se puede consultar en la Figura 1.11. Por último, en este trabajo [94] también se reportó que la absorción de agua no se vio afectada por la incorporación de polvo de vidrio en los morteros.

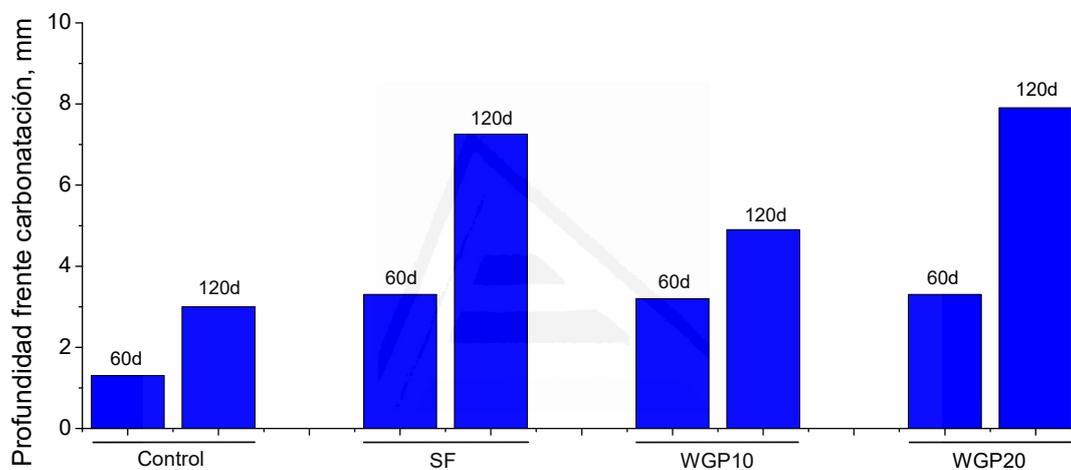


Figura 1.11. Evolución de la profundidad del frente de carbonatación en los mismos morteros descritos en la Figura 1.10, de acuerdo con los resultados obtenidos por Matos et al. [94].

Finalmente, destacar que en la gran mayoría de estudios [93–95,101,102,111] acerca del uso de polvo de vidrio en los materiales base cemento, su comportamiento se ha estudiado a edades relativamente cortas, por lo general inferiores a 1 año, así que apenas se han estudiado los efectos de esta adición a muy largo plazo, como por ejemplo a varios años de edad. En ese caso, resulta fundamental conocer cómo afecta la incorporación de polvo de vidrio en la microestructura y propiedades de los materiales base cemento a tiempos muy elevados de maduración, ya que los elementos constructivos reales en los que se emplean estos materiales deben estar

diseñados para garantizar un buen comportamiento en servicio durante una vida útil relativamente larga.

1.5. Polvo de ladrillo

La continua búsqueda de materiales que puedan ser empleados como sustitución parcial del clínker ha promovido que se estudien diversos tipos de residuos, entre los que también se encuentran los procedentes de ladrillos. Según Pacheco-Torgal et al. [112], la cantidad de residuos generados por la industria cerámica europea suele ser del 3 al 7% en peso de la producción total, lo que sugiere que en España se generan una cantidad relativamente elevada de residuos de ladrillos cada año.

Actualmente, se emplean residuos de ladrillos y cerámicos como subbase de carreteras, en jardinería y como árido grueso reciclado para la producción de hormigón, tanto estructural como no estructural [112–114]. De igual modo, los residuos de productos cerámicos industriales como ladrillos y tejas, han sido investigados como materiales cementicios suplementarios desde la década de 1990 hasta la actualidad [111,112,115–121]. Sin embargo, como se irá ilustrando a continuación, en la mayoría de las investigaciones realizadas acerca del uso de estos residuos cerámicos industriales su influencia se estudió a edades de endurecimiento relativamente cortas [111,122–124]. En esta línea, Kaminskas et al. [125,126] analizaron las propiedades de cementos que incorporaban polvo de ladrillo, procedente de residuos de demolición y ladrillos defectuosos desechados de la industria cerámica, demostrando los beneficios en cuanto al ahorro de energía, la reducción de costes y la conservación de los recursos naturales de este tipo de cementos.

Por otra parte, diversas investigaciones [10,111,122,127–129] han constado la actividad puzolánica del polvo de ladrillo, causada por la transformación de las estructuras cristalinas de los silicatos de arcilla en compuestos amorfos producidos por la exposición a altas temperaturas durante la producción de ladrillos [130]. En este sentido, el trabajo de Navratilova et al. [122] evaluó particularmente la actividad

puzolánica del polvo de ladrillo con diferentes métodos, tales como análisis térmicos diferenciales, la determinación del índice de actividad puzolánica con el ensayo de Chapelle modificado y el cálculo de otro índice de actividad puzolánica a partir de la resistencia a la compresión, obteniendo con todos ellos resultados similares que confirmarían el carácter puzolánico del polvo de ladrillo. Además, Pereira-de-Oliveira et al. [111] evaluaron la actividad puzolánica mediante un índice de actividad resistente en morteros con residuos cerámicos de arcilla roja, obteniendo también resultados similares.

En relación con esta actividad puzolánica, también se ha reportado que la adición de polvo de ladrillo trae consigo una mayor presencia de poros más finos en la microestructura de los materiales base cemento [131,132]. Al respecto, es de destacar el trabajo de Vejmelková et al. [131], en el que se analizaron hormigones de alta resistencia que contenían diversos porcentajes de polvo de ladrillo (10%, 20%, 40% y 60%) en sustitución de un cemento tipo CEM I, obteniendo como resultado un incremento del volumen de mesoporos y una reducción del volumen de macroporos para contenidos elevados de polvo de ladrillo, según se puede observar en la Figura 1.12. Del mismo modo, también es importante mencionar los resultados publicados por Kannan et al. [132], que estudiaron hormigones con hasta un 40% de polvo de ladrillo como reemplazo de cemento y para estudiar su microestructura utilizaron el parámetro de la resistividad eléctrica. Estos autores [132], observaron un incremento de la resistividad a medida que aumentaba el contenido de polvo de ladrillo en los hormigones, diferencia que era más notable a la máxima edad estudiada (90 días), tal como aparece representado en la Figura 1.13.

También se han reportado efectos beneficiosos de esta posible actividad puzolánica del polvo de ladrillo en las propiedades de durabilidad de materiales base cemento [124,133,134]. Con el fin de ilustrar la influencia de esta adición en la durabilidad, en la Figura 1.14 se muestra la reducción en el porcentaje de absorción de agua a 28 días de edad en morteros a medida que se incrementa el contenido en polvo de ladrillo, de acuerdo con los resultados publicados por Schackow et al. [124].

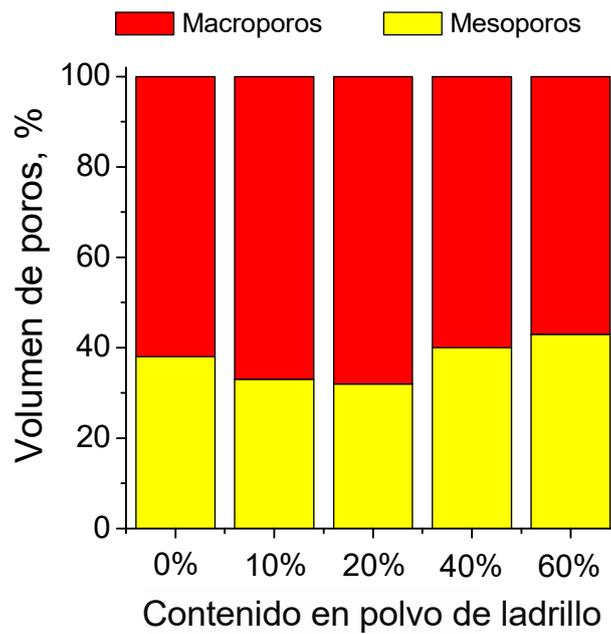


Figura 1.12. Porcentaje de mesoporos (diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetros mayores de 50 nm) observados a 28 días en hormigones de alta resistencia con diferentes porcentajes de polvo de ladrillo como reemplazo de un cemento tipo CEM I. La figura se ha preparado en base a los resultados de Vejmelková et al. [131].

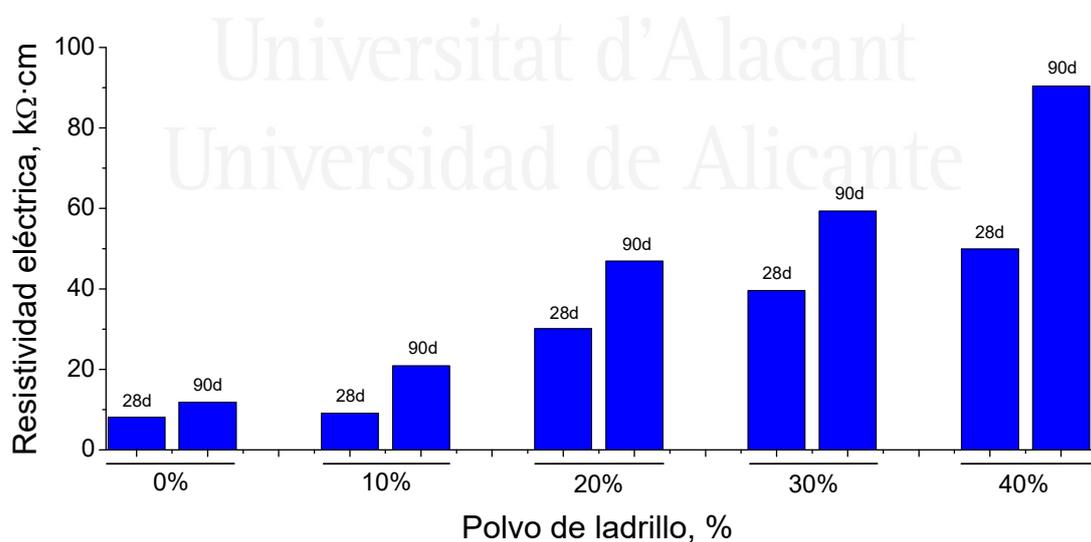


Figura 1.13. Evolución entre 28 y 90 días de la resistividad eléctrica en hormigones con diferentes contenidos de polvo de ladrillo como sustitución de cemento, hasta un porcentaje máximo del 40%. La figura se ha elaborado a partir de los datos reportados por Kannan et al. [132].

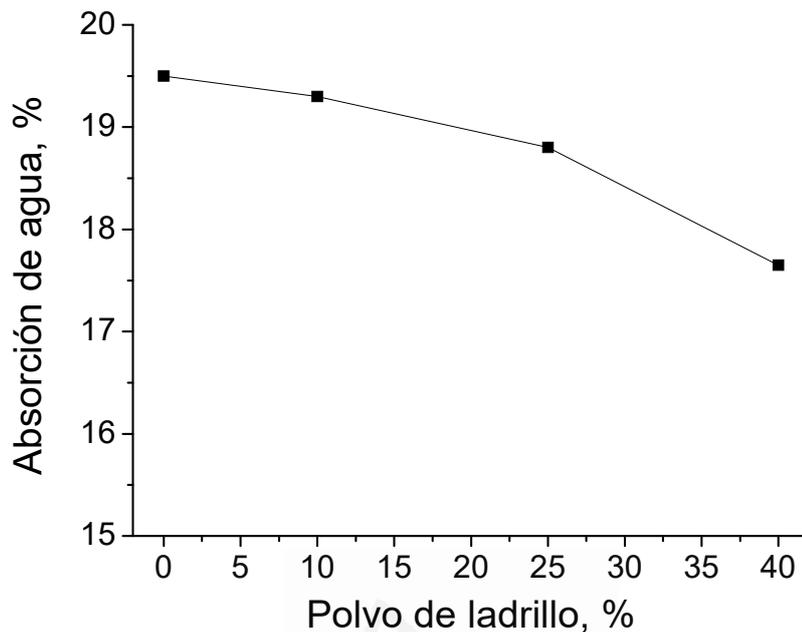


Figura 1.14. Variación del porcentaje de absorción de agua a 28 días en morteros según su contenido en polvo de ladrillo. Esta figura se ha realizado a partir de los resultados obtenidos por Schackow et al. [124].

En esta línea, también es de destacar el trabajo de Kanna et al. [132], mencionado con anterioridad, en el cual se estudiaron diversos parámetros relacionados con la microestructura y durabilidad de hormigones de alta resistencia. Entre estos parámetros, se analizó la influencia del porcentaje de polvo de ladrillo en el volumen de poros permeables a 90 días de maduración. Según se puede observar en la Figura 1.15, estos autores [132] observaron que para los porcentajes de reemplazo de clínker por polvo de ladrillo del 20% y del 30% se produjo la mayor reducción del volumen de poros permeables en comparación con el hormigón de referencia. En el caso de los hormigones con un 10% y un 40% de polvo de ladrillo, estos también mejoraban a las muestras de referencia (Figura 1.15), aunque la disminución del volumen de poros permeables en ellos no fue tan notable.

Por otra parte, Naceri et al. [10] analizaron el comportamiento mecánico de morteros con adición de polvo de ladrillo y concluyeron que la resistencia a compresión a los 7 y 28 días disminuía al aumentar el contenido en esta adición. No

obstante, estos autores [10] reportaron que al cabo de 90 días los morteros que contenían hasta un 10% de polvo de ladrillo alcanzaban resistencias comparables a las de las probetas de referencia, lo cual justificaban en base a la variación del contenido de SiO_2 y Al_2O_3 y relación CaO/SiO . Asimismo, en el trabajo indicado [10] también se apuntó que el tiempo de molienda requerido por la adición de polvo de ladrillo fue menor que la necesaria para preparar el cemento Portland de referencia, resultado que los autores relacionaron con el bajo carácter abrasivo y al menor peso específico del ladrillo, concluyendo por tanto que los cementos con adición de polvo de ladrillo requerirían menos energía para su molienda.

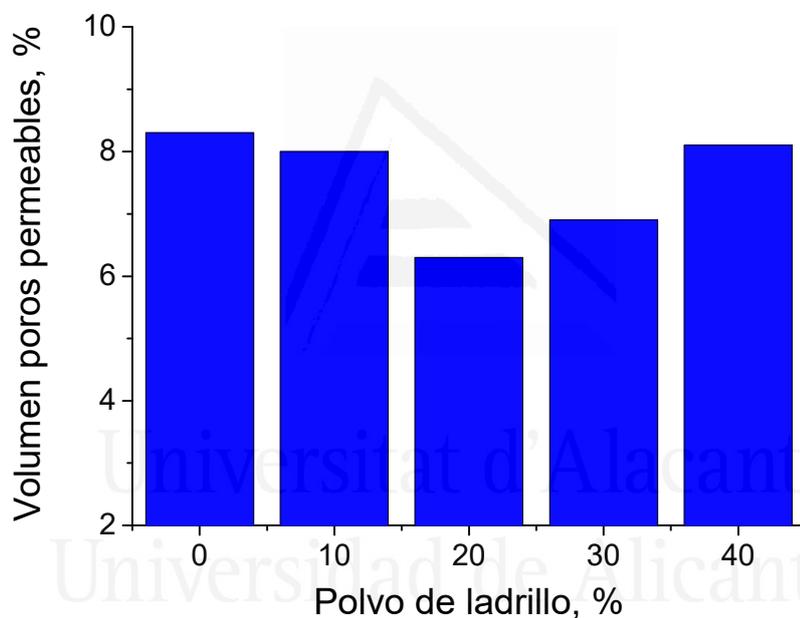


Figura 1.15. Volumen de poros permeables en hormigones con diferentes porcentajes de polvo de ladrillo como reemplazo de cemento Portland tipo I obtenidos a 90 días de edad. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por Kannan et al. [132].

Continuando con el ámbito de las propiedades mecánicas, varias investigaciones [121,123,133,135] han demostrado que una sustitución máxima del 20% del clínker por polvo de ladrillo podría ser adecuada, sin producir efectos perjudiciales notables en estas propiedades de los morteros y hormigones. Como

ejemplo de ello, destacar el trabajo de O'Farrell et al. [134], que concluyó que morteros con un 20% de reemplazo de clínker por polvo de ladrillo presentaron resistencias a compresión a 90 días del mismo orden o mayores que las obtenidas en los morteros de control sin adiciones.

En esta línea, Gonçalves et al. [136], comparando el comportamiento de morteros de cemento con y sin la incorporación de polvo de ladrillo, también observaron un aumento de la porosidad total y una reducción de la resistencia con el aumento del porcentaje de sustitución del cemento por encima del 20%. Igualmente, hacer mención a la publicación de Vejmelková et al. [131], citada con anterioridad en este apartado al describir los efectos del polvo de ladrillo en la microestructura, en la que también se analizó el comportamiento mecánico de hormigones de alta resistencia con esta adición. Según se puede observar en la Figura 1.16, de acuerdo con estos autores [131], a 28 días de edad, los hormigones con un 10% y un 20% de polvo de ladrillo presentaron resistencias a compresión muy similares o incluso superiores al hormigón de referencia. Por el contrario (Figura 1.16), para hormigones con contenidos en esta adición del 40% y del 60%, los valores de esta resistencia fueron considerablemente menores.

Finalmente, el posible efecto de filler o relleno del polvo de ladrillo también ha sido analizado [124] como un factor que podría contribuir a justificar los efectos beneficiosos producidos por esta adición en los materiales base cemento. Además, en cuanto al tamaño óptimo de las partículas del polvo de ladrillo [137] para ser utilizado como sustituto del clínker, se ha determinado que serían recomendables tamaños inferiores a 0,06 mm [138].

Al igual que ocurría para la adición del polvo de vidrio, en el caso del polvo ladrillo es también de interés subrayar que la gran mayoría de las investigaciones existentes han estudiado la influencia de esta adición a edades de endurecimiento relativamente cortas [10,111,122–124,131,132], como se ha podido observar a lo largo de este apartado de la tesis doctoral. Sin embargo, la vida útil requerida de los elementos constructivos reales, que pertenecen a edificios, estructuras y otras obras de ingeniería, suele ser larga [139]. Es por ello que para evaluar si las nuevas adiciones,

como el polvo de ladrillo, son adecuadas para ser utilizadas en elementos constructivos reales, es necesario caracterizar su comportamiento a muy largo plazo, tras periodos de maduración de varios años, lo cual puede ser especialmente relevante en caso de materiales con actividad puzolánica.

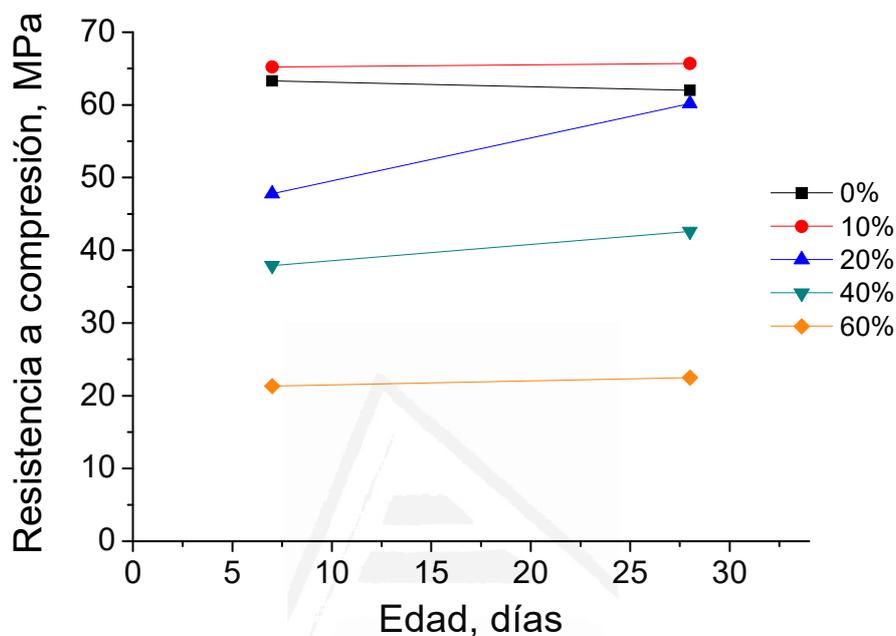


Figura 1.16. Variación de la resistencia a compresión entre 7 y 28 días en hormigones de alta resistencia con porcentajes de hasta un 60% de polvo de ladrillo como reemplazo de un cemento tipo CEM I. La figura se ha preparado a partir de los resultados obtenidos por Vejmelková et al. [131].

1.6. Cenizas volcánicas

La adición de ceniza volcánica al cemento se emplea desde hace siglos, puesto que ya en el siglo II a.C. los romanos utilizaban cementos primitivos con este tipo de adición para construir estructuras que requiriesen de una larga vida útil [140,141]. Las cenizas volcánicas empleadas en aquella época en la preparación del cemento estaban compuestas por álcalis, y cuando el material fue examinado 2000 años después de su elaboración mostró la presencia de minerales zeolíticos [25,142,143].

Algunos estudios [144] indican que sólo las rocas y cenizas volcánicas que son ácidas y poseen altos contenidos de compuestos zeolíticos tienen propiedades puzolánicas. Según se ha comentado previamente, los principales componentes de los materiales puzolánicos son la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3), que no tienen propiedades hidráulicas. Sin embargo, cuando estos componentes se mezclan con cal o con un producto alcalino en presencia de agua, son capaces de producir el hidróxido de calcio, y forman compuestos estables que tienen propiedades conglomerantes [145,146]. Los materiales puzolánicos, como ya se ha indicado, se utilizan desde las civilizaciones griega y romana, que los emplearon por primera vez en morteros de cal para realizar construcciones que actualmente siguen en uso.

Cuando los materiales puzolánicos se utilizan como materiales cementicios suplementarios al clínker, se mejoran varias propiedades con respecto a cementos realizados únicamente con clínker sin adiciones [147,148]. Por ejemplo, en estado fresco, estos materiales suplementarios mejoran la trabajabilidad, reducen la retención de agua y disminuyen el calor de hidratación. En estado endurecido, las adiciones puzolánicas mejoran las propiedades de los materiales base cemento, como la resistencia a los sulfatos y la resistencia a largo plazo.

Los materiales puzolánicos naturales, como la ceniza volcánica, pueden utilizarse como adiciones al cemento Portland. Como se ha avanzado en el epígrafe 1.3.8 de este capítulo de la tesis doctoral, las cenizas volcánicas formarían parte de las puzolanas naturales definidas en la norma UNE-EN 197-1 [19], dentro de las posibles adiciones al cemento. Además, también existe una norma americana, la norma ASTM C618-19 [149], que puede utilizarse para evaluar las propiedades físicas y químicas de una ceniza volcánica de cara a ser empleada como adición al cemento.

Estos materiales puzolánicos naturales, como las cenizas volcánicas, requieren relativamente pocos pretratamientos, como por ejemplo molienda o calcinación, antes de poder ser utilizados como adición [150]. En consecuencia, su uso supone una reducción considerable de las emisiones de CO_2 relacionadas con el proceso de producción de cemento [151]. Además, los materiales puzolánicos naturales, en particular los de origen volcánico, están ampliamente disponibles en depósitos

masivos no explotados en todo el mundo [148,152]. No obstante, la utilización de materiales puzolánicos de carácter volcánico en cementos comerciales es muy escasa, siendo necesaria su caracterización dependiendo de su origen para evaluar su aptitud de cara a emplearse como adición en materiales base cemento.

Como se ha mencionado anteriormente, los componentes principales de las cenizas volcánicas son la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3), aunque también pueden contener proporciones menores de otros compuestos, como el óxido férrico (Fe_2O_3) y el óxido de magnesio (MgO).

La ceniza volcánica se forma durante las erupciones volcánicas, generándose cuando la roca sólida se rompe y el magma se separa en partículas muy pequeñas durante la actividad volcánica explosiva. La nube que se puede ver sobre un volcán en erupción está compuesta por ceniza y vapor. Las partículas muy finas de ceniza son arrastradas a lo largo de kilómetros y se depositan en forma de capa de polvo en el entorno. El término para designar cualquier material arrojado por una chimenea de forma explosiva es tefra, también conocida como escombros piroclásticos. Las partículas de tefra de la grava se denominan cenizas. El tamaño de las partículas de ceniza que caen al suelo disminuye al aumentar la distancia de un volcán. La distribución del tamaño de las partículas de ceniza puede variar mucho.

Las cenizas volcánicas están formadas por partículas muy pequeñas compuestas por proporciones variables de fragmentos de vidrio volcánico, minerales o cristales, y otros fragmentos de roca (líticos). Los fragmentos de vidrio volcánico son las fracciones de la parte fundida del magma que se enfría y solidifica durante la erupción, conteniendo también restos de pequeñas burbujas de gas que se desarrollan y aumentan de tamaño durante el ascenso final hacia la superficie. En el caso particular de las erupciones freatomagmáticas, los fragmentos que se forman en ellas tienen una forma angulosa debido a la violenta interacción explosiva entre el magma y el agua. Por otra parte, las partículas de minerales que se pueden encontrar en las cenizas volcánicas proceden principalmente del magma. Estos minerales se cristalizaron y crecieron dentro del magma mientras éste se encontraba bajo la superficie terrestre. El tipo de minerales de un depósito de cenizas depende de la

composición química del magma. Finalmente, los fragmentos de roca o líticos se encuentran en diversas cantidades dentro de los depósitos de ceniza y a menudo tienen una forma y textura claramente diferentes a los fragmentos de vidrio. Según lo expuesto anteriormente, la composición de la ceniza volcánica puede variar en función de la naturaleza de la erupción volcánica, lo cual es relevante tenerlo en cuenta para su utilización en materiales base cemento.

En esta línea relacionada con el posible uso de cenizas procedentes de materiales volcánicos como adición al cemento, existen investigaciones que han demostrado que las cenizas volcánicas pueden desarrollar actividad puzolánica [153], proporcionando unas propiedades en servicio adecuadas a los materiales base cemento [144,153], en particular respecto a la durabilidad [154,155]. Esta actividad puzolánica también produce mejoras en la microestructura, al dar lugar a una reducción del tamaño de los poros. Esto se puede ilustrar con publicado por Cai et al. [156], que reportaron un incremento notable de la resistividad eléctrica en morteros con contenidos de ceniza volcánica de hasta el 40% comparado con el mortero de referencia sin adiciones, según se puede observar en la Figura 1.17. Además, este aumento de la resistividad era mayor a medida que se incrementaba el porcentaje de ceniza volcánica en el material (Figura 1.17).

Del mismo modo, también resulta de interés destacar los resultados obtenidos por Celik et al. [157]. Estos autores [157] analizaron hormigones autocompactables que contenían un 30% y un 50% de cenizas basálticas, procedentes de yacimientos de Arabia Saudí, como sustitución de cemento Portland tipo I, comparando su comportamiento con un hormigón de referencia sin adiciones y con un hormigón que incorporaba un 15% de adición de caliza. Para obtener información de la microestructura de estos hormigones, entre otros parámetros, Celik et al. [157] determinaron su coeficiente de penetración de gases a un año de edad, observando menores valores en las muestras con ceniza basáltica, tal como se muestra en la Figura 1.18.

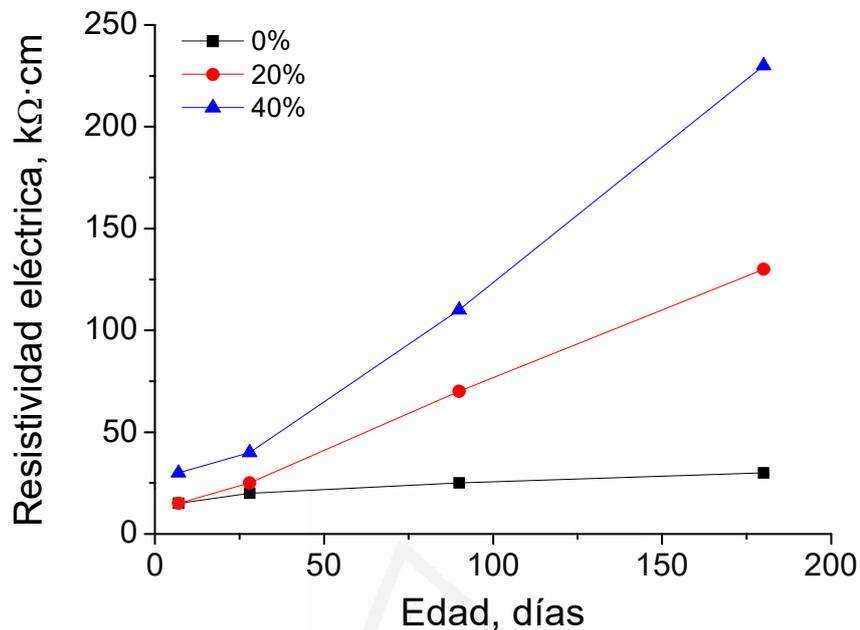


Figura 1.17. Evolución de la resistividad eléctrica en morteros con diferentes contenidos de ceniza volcánica (0%, 20% y 40%) como reemplazo de clínker. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados por Cai et al. [156].

En lo que atañe a la durabilidad, se ha señalado que el uso de bajos porcentajes de adición de ceniza volcánica es beneficioso desde ese punto de vista, produciendo materiales más resistentes al ataque del agua de mar [154], a la carbonatación y a la entrada de iones cloruro [158]. Dentro de este ámbito relacionado con la durabilidad de materiales base cemento con adiciones de origen volcánico, es interesante comentar el trabajo de Zeyad et al. [159], en el que se analizó el comportamiento de hormigones de alta resistencia con diferentes porcentajes de polvo de piedra pómez volcánica, hasta un máximo del 30%. Como se puede observar en la Figura 1.19, la incorporación de esta adición conllevó una disminución del porcentaje de absorción de agua en los hormigones, obteniendo menores valores de este parámetro a medida que era mayor el contenido en polvo de piedra pómez volcánica.

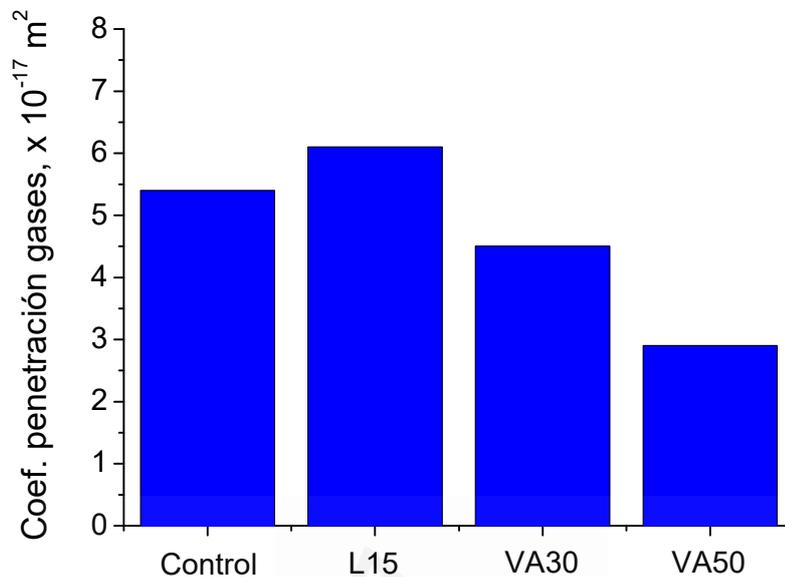


Figura 1.18. Resultados del coeficiente de penetración de gases a un año de edad obtenidos en hormigones con porcentajes de sustitución de cemento Portland tipo I por cenizas basálticas del 30% (VA30) y del 50% (VA50), comparados con los observados en el hormigón de referencia (Control) y en un hormigón con un 15% de adición de caliza (L15). La figura se ha preparado en base a los resultados reportados por Celik et al. [157].

En el caso de la resistencia al ingreso de cloruros, son muy ilustrativos los resultados reportados por Celik et al. [157] que se representan en la Figura 1.20. Como se puede observar en la figura mencionada, al cabo de 1 año de edad, el coeficiente de migración de cloruros en estado no estacionario fue considerablemente menor en los hormigones que contenían un 30% y un 50% de cenizas basálticas, en comparación con el hormigón de control sin adiciones y el que contenía un 15% de caliza, lo cual es un resultado que corroboraría el buen comportamiento de las adiciones de origen volcánico para prevenir el ataque por este agresivo, y por tanto la corrosión de armaduras.

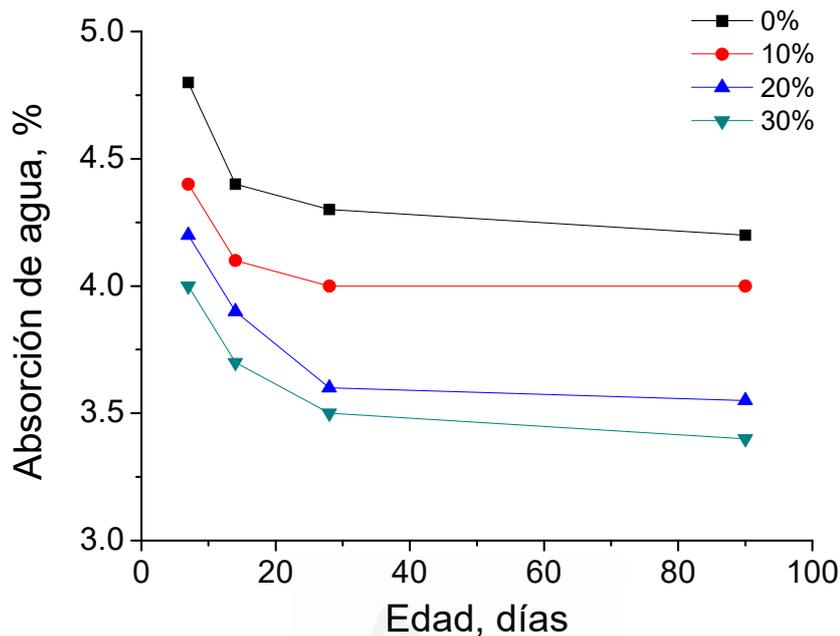


Figura 1.19. Variación con el tiempo del porcentaje de absorción de agua en hormigones de alta resistencia con diversos contenidos de polvo de piedra pómez volcánica (0%, 10%, 20% y 30%). La figura ha sido elaborada a partir de los resultados publicados por Zeyad et al. [159].

Sin embargo, otros trabajos han demostrado que la incorporación de cenizas volcánicas como sustitución del clínker produce una reducción de la resistencia a compresión [158,160], a veces acompañada por un aumento de la porosidad [144,161], recomendando porcentajes de esta adición de hasta el 20%, en los que se ha constatado una reducción aproximada del 23% de la resistencia [160]. En esta línea, mencionar el trabajo de Siddique [153]. Este autor [153] llegó a la conclusión de que las cenizas volcánicas satisfacen los requisitos de la norma ASTM C618-19 [149] para su uso como material puzolánico, pero apuntó que por lo general, el uso de esta adición producía pérdidas significativas en la resistencia a la compresión cuando el porcentaje de ceniza volcánica utilizado es superior al 10%, recomendando limitar la sustitución del clínker por esta adición hasta un 15-20% como máximo.

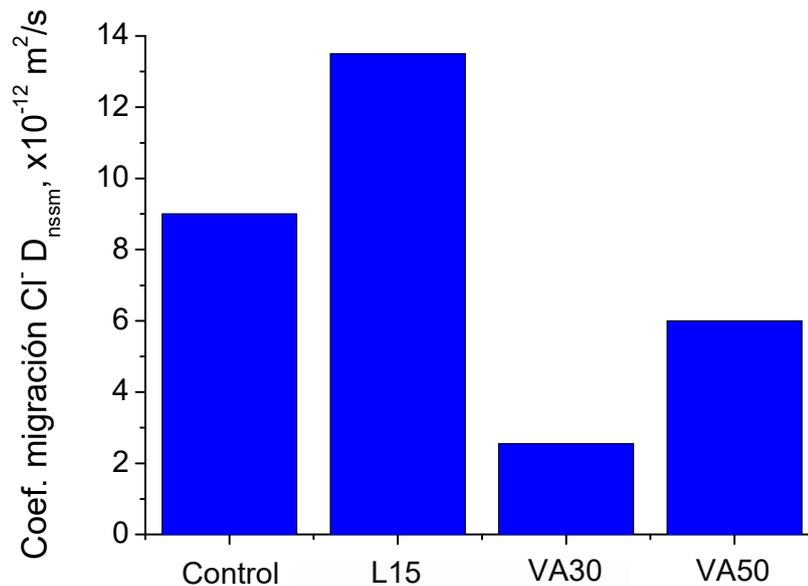


Figura 1.20. Resultados del coeficiente de migración de cloruros a un año de edad obtenidos en hormigones que incorporaban un 30% (VA30) y un 50% (VA50) de cenizas basálticas, en un hormigón de referencia (Control) y en un hormigón con un 15% de adición de caliza (L15). La figura ha sido preparada a partir de los resultados reportados por Celik et al. [157].

También resultan de interés los resultados publicados por Kupwade-Patil et al. [144], que analizaron la resistencia a compresión a 28 días de pastas de cemento con contenidos de ceniza volcánica de hasta un 50%, con tamaño medio de partícula de 17 μm y 6 μm . Según se puede observar en la Figura 1.21, hasta porcentajes de sustitución del 30%, el tamaño medio de partícula de la ceniza volcánica resulta relevante, dando una mayor resistencia a compresión el tamaño de 6 μm , comparable a la obtenida para las pastas de referencia sin adiciones. Para contenidos mayores de ceniza volcánica, la reducción de esta resistencia es bastante notable, independientemente del tamaño medio de partícula (Figura 1.21). Por último, apuntar que Hossain [155] llegó a la conclusión de que el uso de hasta un 20% de sustitución de clínker por ceniza volcánica proporcionaría un cemento con un mayor tiempo de fraguado y un bajo calor de hidratación.

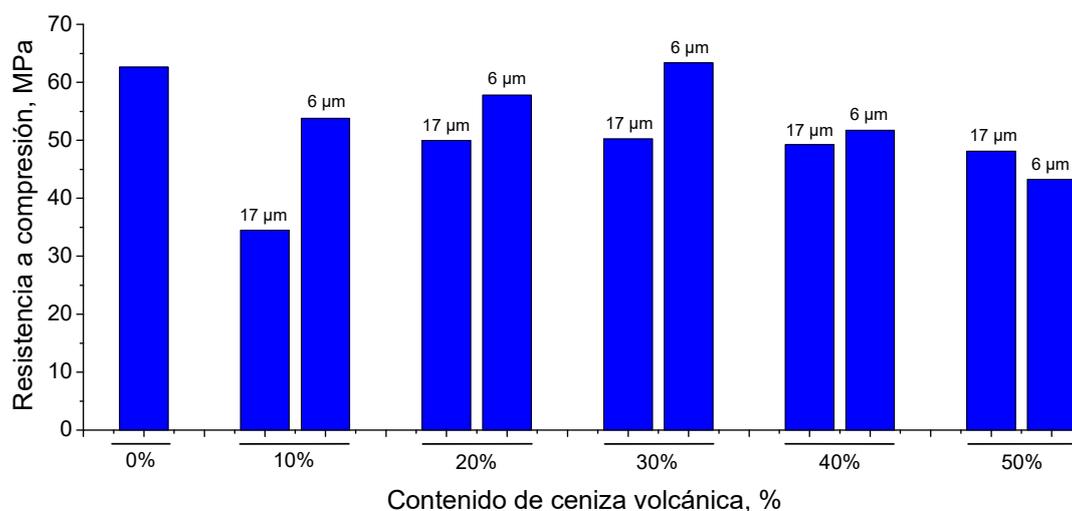


Figura 1.21. Resistencia a compresión a 28 días en pastas de cemento con diferentes contenidos de ceniza volcánica (0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50%) como reemplazo de cemento tipo CEM I. Para cada porcentaje de sustitución se analizaron cenizas volcánicas con tamaño medio de partícula de 17 μm y 6 μm . La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Kupwade-Patil et al. [144].

Como se ha podido observar a lo largo de este apartado, existe una gran variabilidad de tipos de materiales volcánicos y de procedencia de estos, en los estudios experimentales publicados en las últimas décadas sobre su utilización en materiales base cemento. Además, del mismo modo que ocurría con el polvo de vidrio y con el polvo de ladrillo, es importante destacar que la mayoría de las investigaciones desarrolladas en las últimas décadas acerca del empleo de cenizas volcánicas como reemplazo del clínker, han analizado los efectos de esta adición a edades de maduración relativamente cortas [144,153,155,156,159]. Al respecto, se recuerda que el período de servicio requerido para obras de ingeniería y edificación es relativamente elevado y prolongado en el tiempo [12,139].

En ese caso, el estudio de los efectos a muy largo plazo tanto de la adición de ceniza volcánica como del polvo de vidrio y de ladrillo en los materiales base cemento, sería de gran interés para aportar información de cara a su posible empleo en

elementos constructivos reales. Como se explicará en los siguientes capítulos de la tesis doctoral, en este trabajo se ha analizado la microestructura y algunos parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con diferentes contenidos de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica, después de varios años de maduración. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo se enmarca dentro de esta línea de estudio de la influencia de nuevas adiciones a muy largo plazo, con el fin de obtener información relevante que contribuya en un futuro su posible aplicación real.

1.7. Referencias

1. OFICEMEN, *Anuario 2016*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/07/Anuario-2016.pdf> (consulta el 10 de noviembre de 2021).
2. Ministerio para la Transición Energética y el Reto Demográfico, *Estrategia Española de Economía Circular “España Circular 2030”*; Gobierno de España: Madrid, España, 2021.
3. Ministerio para la Transición Energética y el Reto Demográfico, *I Plan de Acción de Economía Circular 2021-2023*; Gobierno de España: Madrid, España, 2021.
4. Gobierno de España, *Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero*. Madrid, España, 2005.
5. OFICEMEN, *Guía de seguimiento y notificación de las emisiones GEI del sector cementero español en el marco del IV periodo ETS 2021-2031*. Disponible online: https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2019/05/Gu%C3%ADa-de-seguimiento-y-notificaci%C3%B3n-de-las-emisiones-GEI-del-sector-cementero-espa%C3%B1ol_2019.pdf (consulta el 20 de noviembre de 2021).
6. OFICEMEN, *Hoja de ruta de la industria cementera española para alcanzar la neutralidad climática en 2050*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2020/12/Hoja-de-ruta-del-cemento-neutralidad-clim%C3%A1tica-en-2050.pdf> (consulta el 20 de

- noviembre de 2021).
7. Rajamma, R.; Senff, L.; Ribeiro, M.; Labrincha, J.A.; Ball, R.; Allen, G.C.; Ferreira, V. Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *77*, 1-9, doi:10.1016/j.compositesb.2015.03.019.
 8. Güneyisi, E.; Gesoğlu, M.; Akoi, A.O.M.; Mermerdaş, K. Combined effect of steel fiber and metakaolin incorporation on mechanical properties of concrete. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *56*, 83–91, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.08.002.
 9. Pastor, J.L.; Ortega, J.M.; Flor, M.; López, M.P.; Sánchez, I.; Climent, M.A. Microstructure and durability of fly ash cement grouts for micropiles. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *117*, 47–57, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.154.
 10. Naceri, A.; Hamina, M.C. Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar. *Waste Manag.* **2009**, *29*, 2378–2384, doi: 10.1016/j.wasman.2009.03.026.
 11. Comisión Permanente del Hormigón, *Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08*; Ministerio de Fomento, Gobierno de España: Madrid, España, 2008.
 12. Comisión Permanente del Hormigón; Comisión Permanente del Acero, *Código Estructural*; Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana, Gobierno de España: Madrid, España, 2021.
 13. Molina-Moreno, F.; Yepes, V. Comparative analysis of the assessment proposed by sustainability assessment tools in Building Constructions. *6th European Conference on Energy Efficiency and Sustainability in Architecture and Planning*, Donostia-San Sebastián, España, 143-148; 2015.
 14. BRE Global Ltd, *Building Research Establishment Environmental Assessment Method (BREEAM®)*, Londres, UK, 2008.
 15. Maceiras Pinilla, A. *BREEAM ES VIVIENDA 2020 Manual técnico*; BRE Global Ltd, Instituto Tecnológico de Galicia, 2020.
 16. U.S. Green Building Council (USGBC), *Leadership in Energy and Environmental Design (LEED®)*. Disponible online: <https://www.usgbc.org/leed> (consulta el 20 de agosto de 2021).

17. Green Building Council España, *Certificación VERDE®*. Disponible online: <https://gbce.es/certificacion-verde/> (consulta el 20 de agosto de 2021).
18. AENOR UNE 15643:2021. *Sostenibilidad en la construcción. Marco para la evaluación de los edificios y las obras de ingeniería civil*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2021.
19. AENOR UNE-EN 197-1:2011. *Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2011.
20. Sanjuán, M. Á.; Chinchon, S. *El cemento Portland. Fabricación y expedición*; 1ª Ed.; Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alicante: Alicante, España, 2004; ISBN 978- 8479088064.
21. Meddah, M. S.; Lmbachiya, M. C.; Dhir, R. K. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Constr. Build. Mater.* **2014**, 58, 193–205, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012.
22. AENOR UNE-EN 933-9:2010. *Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 9: Evaluación de los finos. Ensayo de azul de metileno*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2010.
23. AENOR UNE-EN 196-6:2019. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 6: Determinación de la finura*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2019.
24. AENOR UNE-EN 13639:2019. *Determinación del carbono orgánico total en la caliza*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2019.
25. Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*; 2nd ed.; Thomas Telford Publishing: London, UK, 1997; ISBN 978-0727725929.
26. Geiseler, J.; Kollo, H.; Lang, E. Influence of blast furnace cements on durability of concrete structures. *ACI Mater. J.* **1995**, 92, 252–257.
27. Alonso, M. C.; De Luxán, M. P. *Aplicación de las cenizas volantes en el campo de la construcción. Experiencia española.*; Asociación de Investigación Industrial

- Eléctrica (ASINEL): Madrid, 1995.
28. Chindaprasirt, P.; Homwuttiwong, S.; Sirivivatnanon, V. Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 1087–1092, doi:10.1016/j.cemconres.2003.11.021.
 29. Chindaprasirt, P.; Jaturapitakkul, C.; Sinsiri, T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. *Cem. Concr. Compos.* **2005**, *27*, 425–428, doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003.
 30. Bijen, J. Benefits of slag and fly ash. *Constr. Build. Mater.* **1996**, *10*, 309–314, doi:10.1016/0950-0618(95)00014-3.
 31. Ibáñez-Gosálvez, J.; Real-Herraiz, T.; Ortega, J.M. Microstructure, Durability and Mechanical Properties of Mortars Prepared Using Ternary Binders with Addition of Slag, Fly Ash and Limestone. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 6388, doi: 10.3390/app11146388.
 32. Papadakis, V.G. Effect of fly ash on Portland cement systems. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1727–1736, doi:10.1016/S0008-8846(99)00153-2.
 33. Wang, A.; Zhang, C.; Sun, W. Fly ash effects. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 2057–2060, doi:10.1016/j.cemconres.2003.03.001.
 34. Ortega, J. M.; Esteban, M. D.; Rodríguez, R. R.; Pastor, J. L.; Ibanco, F. J.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Long-Term Behaviour of Fly Ash and Slag Cement Grouts for Micropiles Exposed to a Sulphate Aggressive Medium. *Materials* **2017**, *10*, 598, doi: 10.3390/ma10060598.
 35. Nochaiya, T.; Wongkeo, W.; Chaipanich, A. Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement–fly ash–silica fume concrete. *Fuel* **2010**, *89*, 768–774, doi:10.1016/j.fuel.2009.10.003.
 36. Thomas, M.D.A.; Matthews, J.D. Performance of pfa concrete in a marine environment—10-year results. *Cem. Concr. Compos.* **2004**, *26*, 5–20, doi:10.1016/S0958-9465(02)00117-8.
 37. AENOR UNE-EN 196-1:2005. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*; Asociación Española de Normalización

- y Certificación: Madrid, España, 2005.
38. AENOR UNE-EN 196-3:2017. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2017.
 39. Xu, W.; Lo, Y.T.; Wang, W.; Ouyang, D.; Wang, P.; Xing, F. Pozzolanic Reactivity of Silica Fume and Ground Rice Husk Ash as Reactive Silica in a Cementitious System: A Comparative Study. *Materials* **2016**, *9*, 146, doi: 10.3390/ma9030146.
 40. Neville, A. M. *Properties of concrete*; 4th ed.; Pearson Education Limited: Harlow (UK), 1995; ISBN 978-0273755807.
 41. Ortega, J.M.; Esteban, M.D.; Rodríguez, R.R.; Pastor, J.L.; Ibanco, F.J.; Sánchez, I.; Climent, M.A. Influence of Silica Fume Addition in the Long-Term Performance of Sustainable Cement Grouts for Micropiles Exposed to a Sulphate Aggressive Medium. *Materials* **2017**, *10*, 890, doi:10.3390/ma10080890.
 42. Roy, D.M.; Arjunan, P.; Silsbee, M.R. Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31*, 1809–1813, doi:10.1016/S0008-8846(01)00548-8.
 43. Marques, Luís Filipe dos Santos. *Caracterização e avaliação de durabilidade de betões com baixos teores de clínquer*, Dissertação de Projeto de Tese em Doutoramento de Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra: Coimbra, Portugal, 2021.
 44. Mehta, P.K. Rice husk ash - A unique supplementary cementing material. *Advances in concrete technology*; 2nd Edition, CANMET, 41-44, Ottawa, 1994.
 45. Zhang, M.H.; Lastra, R.; Malhotra, V.M. Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cem. Concr. Res.* **1996**, *26*, 963–977, doi: 10.1016/0008-8846(96)00061-0.
 46. Khan, R.; Jabbar, A.; Ahmad, I.; Khan, W.; Khan, A.N.; Mirza, J. Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *30*, 360–365, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.11.028.
 47. Rafael, S.; Tarelho, L.; Monteiro, A.; Sá, E.; Miranda, A.I.; Borrego, C.; Lopes, M.

- Impact of forest biomass residues to the energy supply chain on regional air quality. *Sci. Total Environ.* **2015**, *505*, 640–648, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.049.
48. Tarelho, L.A.C.; Teixeira, E.R.; Ramos, D.; Espinosa, R.C.; Characteristics, management, and applications of ashes from thermochemical conversion of biomass to energy. *Proceedings of 20th European Biomass Conference and Exhibition*; Jonkoping, Suecia, 154–163; 2012.
 49. Udoeyo, F.F.; Dashibil, P.U. Sawdust Ash as Concrete Material. *J. Mater. Civ. Eng.* **2002**, *14*, 173–176, doi:10.1061/(asce)0899-1561(2002)14:2(173).
 50. Elinwa, A.U.; Ejeh, S.P. Effects of the Incorporation of Sawdust Waste Incineration Fly Ash in Cement Pastes and Mortars. *J. Asian Archit. Build. Eng.* **2004**, *3*, 1–7, doi:10.3130/jaabe.3.1.
 51. Abdullahi, M. Characteristics of wood ash / OPC concrete. *Leonardo Electr. J. of Prac. and Tech.* **2015**, *8*, 9-16.
 52. Cheah, C.B.; Ramli, M. Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *30*, 320–329, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.009.
 53. Teixeira, E.R.; Cunha, D.; Camões, A.; Branco, F.G. Estudo de betões eco-eficientes através da utilização de cinzas volantes de biomassa. *3^o Congresso Luso-Brasileiro Materiais de Construção Sustentáveis*; Coimbra, Portugal, 1-10; 2018.
 54. Cunha, Diogo Manuel Ferreira da. *Betões Eco Eficientes com Incorporação de Cinzas de Biomassa*, Dissertação de mestrado integrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho: Guimarães, Portugal, 2017.
 55. Pinto, Bruno Miguel Pinheiro Soares. Cinza de madeira como adição em betão – resistências mecânicas e durabilidade, Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Porto: Oporto, Portugal, 2013.
 56. Udoeyo, F.F.; Inyang, H.; Young, D.T.; Oparadu, E.E. Potential of Wood Waste Ash as an Additive in Concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* **2006**, *18*, 605–611, doi:10.17577/ijertv4is120443.

57. Etiégni, L.; Campbell, A.G. Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresour. Technol.* **1991**, *37*, 173–178, doi:10.1016/0960-8524(91)90207-Z.
58. Naik, T.R. Wood Ash: As A New Source of Pozzolanic Material. *Concr. Int.* **2003**, *25*, 55-62.
59. Sousa, Susana Patrícia Bastos de. *Betão eco-eficiente com cinza de casca de arroz e metacaulino*. Dissertação de Tese de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Porto: Oporto, Portugal, 1998.
60. Dinakar, P.; Sahoo, P.K.; Sriram, G. Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* **2013**, *7*, 215–223, doi:10.1007/s40069-013-0045-0.
61. Poon, C.S.; Lam, L.; Kou, S.C.; Wong, Y.L.; Wong, R. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31*, 1301–1306, doi:10.1016/S0008-8846(01)00581-6.
62. Wild, S.; Khatib, J.M.; Jones, A. Relative Strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cem. Concr. Res.* **1996**, *26*, 1537–1544.
63. Hind, A.R.; Bhargava, S.K.; Grocott, S.C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *146*, 359–374, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00798-5.
64. Ayres, R.U.; John, H.; Bjorn, A. Utilisation of the wastes in the new millennium. *MRSI Bull.* **2001**, *7*, 477–480.
65. Tsakiridis, P.; Agatzini -Leonardou, S.; Oustadakis, P. Red Mud Addition in the Raw Meal for the Production of Portland Cement Clinker. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *116*, 103–110, doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.002.
66. Díaz Fernández, Belén. *Control de la corrosión del acero en hormigón: Agentes químicos y factores mecánicos*, Tesis Doctoral, Universidad de Vigo: Vigo, España, 2007.
67. Red Mud Project. Disponible online: <https://redmud.org/> (consulta el 10 de agosto de 2021).
68. Pontikes, Y.; Rathossi, C.; Nikolopoulos, P.; Angelopoulos, G.; Daniel, D.; Lee,

- W.E. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 401–407, doi:10.1016/j.ceramint.2007.11.013.
69. Kavas, T. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick. *Build. Environ.* **2006**, *41*, 1779–1783, doi:10.1016/j.buildenv.2005.07.019.
70. Singh, M.; Upadhayay, S.N.; Prasad, P.M. Preparation of iron rich cements using red mud. *Cem. Concr. Res.* **1997**, *27*, 1037–1046, doi:10.1016/S0008-8846(97)00101-4.
71. Ortega, J.M.; Cabeza, M.; Tenza-Abril, A.J.; Real-Herraiz, T.; Climent, M.Á.; Sánchez, I. Effects of Red Mud Addition in the Microstructure, Durability and Mechanical Performance of Cement Mortars. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 984, doi:10.3390/app9050984.
72. Abreu, C.M.; Freire, L.; Nóvoa, X.R.; Pena, G.; Pérez, Y.M.C. Comparative study of the electrochemical behaviour of iron in alkaline media containing red mud and grey slurries. The effect of Al^{3+} . *Rev. Metal.* **2009**, *45*, 5–13, doi:10.3989/revmetalm.0672.
73. Díaz, B.; Freire, L.; Nóvoa, X.R.; Pérez, M.C. Chloride and CO_2 transport in cement paste containing red mud. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *62*, 178–186, doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.02.011.
74. Topçu, İ.B.; Bilir, T.; Uygunoğlu, T. Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 1947–1953, doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.09.007.
75. Baeza, F.; Payá, J.; Galao, O.; Saval, J.; Garces, P. Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *66*, 645–653, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.089.
76. Tugrul Tunc, E. Recycling of marble waste: A review based on strength of concrete containing marble waste. *J. Environ. Manag.* **2019**, *231*, 86–97, doi:10.1016/j.jenvman.2018.10.034.
77. Rana, A.; Kalla, P.; Csetenyi, L.J. Sustainable use of marble slurry in concrete. *J.*

- Clean. Prod.* **2015**, *94*, 304–311, doi:10.1016/j.jclepro.2015.01.053.
78. Valdez, P.; Barragán, B.; Girbés, I.; Shuttleworth, N.; Cockburn, A. Use of waste from the marble industry as filler for the production of self-compacting concretes. *Mater. Constr.* **2011**, *61*, 61-76, doi:10.3989/mc.2010.55109.
79. Khodabakhshian, A.; Ghalehnovi, M.; de Brito, J.; Asadi Shamsabadi, E. Durability performance of structural concrete containing silica fume and marble industry waste powder. *J. Clean. Prod.* **2018**, *170*, 42–60, doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.116.
80. Aruntaş, H.Y.; Gürü, M.; Dayı, M.; Tekin, İ. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Mater. Des.* **2010**, *31*, 4039–4042, doi:10.1016/j.matdes.2010.03.036.
81. Zornoza Gómez, Emilio Manuel. *El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico en el proceso de corrosión de armaduras de hormigón*, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia: Valencia, España, 2007.
82. Payá, J.; Monzó, J.; Borrachero, M. V; Velázquez, S. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 603–609, doi:10.1016/S0008-8846(02)01026-8.
83. Chen, H.-L.; Tseng, Y.-S.; Hsu, K.-C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cem. Concr. Compos.* **2004**, *26*, 657–664, doi:10.1016/S0958-9465(03)00048-9.
84. Zornoza, E.; Garcés, P.; Payá, J.; Climent, M.A. Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst. *Cem. Concr. Res.* **2009**, *39*, 126–139, doi:10.1016/j.cemconres.2008.11.006.
85. Pacewska, B.; Bukowska, M.; Wilińska, I.; Swat, M. Modification of the properties of concrete by a new pozzolan A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 145–152, doi:10.1016/S0008-8846(01)00646-9.
86. Payá, J.; Monzó, J.; Borrachero, M. V. Fluid catalytic cracking catalyst residue

- (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1773–1779, doi:10.1016/S0008-8846(99)00164-7.
87. Su, N.; Chen, Z.-H.; Fang, H.-Y. Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. *Cem. Concr. Compos.* **2001**, *23*, 111–118, doi:10.1016/S0958-9465(00)00074-3.
88. Hsu, K.-C.; Tseng, Y.-S.; Ku, F.-F.; Su, N. Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31*, 1815–1820, doi:10.1016/S0008-8846(01)00693-7.
89. Wu, J.-H.; Wu, W.-L.; Hsu, K.-C. The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 245–253, doi:10.1016/S0008-8846(02)01006-2.
90. Su, N.; Fang, H.-Y.; Chen, Z.-H.; Liu, F.-S. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 1773–1783, doi:10.1016/S0008-8846(00)00401-4.
91. EPA Advancing Sustainable Materials Management: Facts and Figures. Disponible online: <https://www.epa.gov/smm/advancing-sustainable-materials-management-facts-and-figures> (consulta el 3 de septiembre de 2021).
92. FEVE Best performing bottle to bottle closed loop recycling system. Disponible online: <http://feve.org/wp-content/uploads/2016/04/Press-Release-EU.pdf> (consulta el 3 de septiembre de 2021).
93. Aliabdo, A.A.; Abd Elmoaty, A.E.M.; Aboshama, A.Y. Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *124*, 866–877, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.08.016.
94. Matos, A.M.; Sousa-Coutinho, J. Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *36*, 205–215, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027.
95. Schwarz, N.; Neithalath, N. Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration. *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38*, 429–436, doi:10.1016/j.cemconres.2007.12.001.

96. Parghi, A.; Shahria Alam, M. Physical and mechanical properties of cementitious composites containing recycled glass powder (RGP) and styrene butadiene rubber (SBR). *Constr. Build. Mater.* **2016**, *104*, 34–43, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.006.
97. Shayan, A.; Xu, A. Value-added utilisation of waste glass in concrete. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 81–89, doi:10.1016/S0008-8846(03)00251-5.
98. Kamali, M.; Ghahremaninezhad, A. Effect of glass powders on the mechanical and durability properties of cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *98*, 407–416, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.06.010.
99. de Brito, J.; Kurda, R. The past and future of sustainable concrete: A critical review and new strategies on cement-based materials. *J. Clean. Prod.* **2021**, *281*, 123558, doi:10.1016/j.jclepro.2020.123558.
100. Terro, M.J. Properties of concrete made with recycled crushed glass at elevated temperatures. *Build. Environ.* **2006**, *41*, 633–639, doi:10.1016/j.buildenv.2005.02.018.
101. Letelier, V.; Henríquez-Jara, B.I.; Manosalva, M.; Parodi, C.; Ortega, J.M. Use of Waste Glass as A Replacement for Raw Materials in Mortars with a Lower Environmental Impact. *Energies* **2019**, *12*, 1974, doi: 10.3390/en12101974.
102. Shao, Y.; Lefort, T.; Moras, S.; Rodriguez, D. Studies on concrete containing ground waste glass. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 91–100, doi:10.1016/S0008-8846(99)00213-6.
103. Shi, C.; Wu, Y.; Riefler, C.; Wang, H. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35*, 987–993, doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.015.
104. Mirzahosseini, M.; Riding, K.A. Effect of curing temperature and glass type on the pozzolanic reactivity of glass powder. *Cem. Concr. Res.* **2014**, *58*, 103–111, doi:10.1016/j.cemconres.2014.01.015.
105. Maraghechi, H.; Maraghechi, M.; Rajabipour, F.; Pantano, C.G. Pozzolanic reactivity of recycled glass powder at elevated temperatures: Reaction stoichiometry, reaction products and effect of alkali activation. *Cem. Concr.*

- Compos.* **2014**, *53*, 105–114, doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.06.015.
106. Dyer, T.; Dhir, R. Chemical reactions of glass cullet used as cement component. *Am. Soc. Civ. Eng.* **2001**, *31*, 412–417.
 107. Du, H.; Tan, K. Waste Glass Powder as Cement Replacement in Concrete. *J. Adv. Concr. Technol.* **2014**, *12*, 468–477, doi:10.3151/jact.12.468.
 108. Schwarz, N.; DuBois, M.; Neithalath, N. Electrical Conductivity Based Characterization of Plain and Coarse Glass Powder Modified Cement Pastes. *Cem. Concr. Compos.* **2007**, *29*, 656–666, doi:10.1016/j.cemconcomp.2007.05.005.
 109. Harrison, E.; Berenjjan, A.; Seifan, M. Recycling of waste glass as aggregate in cement-based materials. *Environ. Sci. Ecotechnology* **2020**, *4*, 100064, doi:10.1016/j.es.2020.100064.
 110. Mas-López, M.; García del Toro, E.; García-Salgado, S.; Alcala-Gonzalez, D.; Pindado, S.; Application of Concretes Made with Glass Powder Binder at High Replacement Rates. *Materials* **2021**, *14*, 3796, doi:10.3390/ma14143796.
 111. Pereira-de-Oliveira, L.A.; Castro-Gomes, J.P.; Santos, P.M.S. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *31*, 197–203, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110.
 112. Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. Reusing Ceramic Wastes in Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2010**, *24*, 832–838, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.10.023.
 113. Senthamarai, R.; Devadas Manoharan, P. Concrete with ceramic waste aggregate. *Cem. Concr. Compos.* **2005**, *27*, 910–913, doi:10.1016/j.cemconcomp.2005.04.003.
 114. 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. *Mater. Constr.* **2011**, *61*, 533–546, doi:10.3989/mc.2011.59710.
 115. Wild, S.; Khatib, J.M.; O’Farrell, M. Sulphate resistance of mortar, containing ground brick clay calcined at different temperatures. *Cem. Concr. Res.* **1997**, *27*, 697–709, doi:10.1016/S0008-8846(97)00059-8.

116. O'Farrell, M.; Wild, S.; Sabir, B.B. Resistance to chemical attack of ground brick–PC mortar: Part II. Synthetic seawater. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 757–765, doi:10.1016/S0008-8846(00)00245-3.
117. Turanli, L.; Bektas, F.; Monteiro, P.J.M. Use of ground clay brick as a pozzolanic material to reduce the alkali–silica reaction. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 1539–1542, doi:10.1016/S0008-8846(03)00101-7.
118. Toledo Filho, R.; Goncalves, J.; Americano, B.; Fairbairn, E.M.R. Potential for use of Crushed Waste Calcined-Clay Brick as a Supplementary Cementitious Material in Brazil. *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 1357–1365, doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.005.
119. Puertas, F.; García-Díaz, I.; Palacios, M.; Gazulla, M.F.; Gómez, M.P.; Orduña, M. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies. *Cem. Concr. Compos.* **2010**, *32*, 175–186, doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.11.011.
120. Puertas, F.; García-Díaz, I.; Barba, A.; Gazulla, M.F.; Palacios, M.; Gómez, M.P.; Martínez-Ramírez, S. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cem. Concr. Compos.* **2008**, *30*, 798–805, doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003.
121. Lavat, A.E.; Trezza, M.A.; Poggi, M. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Manag.* **2009**, *29*, 1666–1674, doi:10.1016/j.wasman.2008.10.019.
122. Navrátilová, E.; Rovnaníková, P. Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *120*, 530–539, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062.
123. Katzer, J. Strength performance comparison of mortars made with waste fine aggregate and ceramic fume. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *47*, 1–6, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.04.039.
124. Schackow, A.; Stringari, D.; Senff, L.; Correia, S.L.; Segadães, A.M. Influence of fired clay brick waste additions on the durability of mortars. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *62*, 82–89, doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.04.019.

125. Kaminskas, R.; Mituzas, J.; Kaminskas, A. The effect of pozzolana on the properties of the finest fraction of separated Portland cement - part 1. *Ceram. - Silikaty* **2006**, *50*, 15–21.
126. Kaminskas, R. The effect of pozzolana on the properties of the finest fraction of separated Portland cement. Part II. *Ceram. - Silikaty* **2008**, *52*, 183-189.
127. Böke, H.; Akkurt, S.; İpekoğlu, B.; Uğurlu, E. Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters. *Cem. Concr. Res.* **2006**, *36*, 1115–1122, doi:10.1016/j.cemconres.2006.03.011.
128. Puertas, F.; Barba, A.; Gazulla, F.; Gómez Tena, M.P.; Palacios, M.; Martínez-Ramírez, S. Ceramic wastes as raw materials in Portland cement clinker fabrication: Characterization and alkaline activation. *Mater. Constr.* **2006**, *56*, 73–84.
129. Vieira, T.; Alves, A.; de Brito, J.; Correia, J.R.; Silva, R. V. Durability-related performance of concrete containing fine recycled aggregates from crushed bricks and sanitary ware. *Mater. Des.* **2016**, *90*, 767–776, doi:10.1016/j.matdes.2015.11.023.
130. Aliabdo, A.A.; Abd-Elmoaty, A.-E.M.; Hassan, H.H. Utilization of crushed clay brick in concrete industry. *Alexandria Eng. J.* **2014**, *53*, 151–168, doi:10.1016/j.aej.2013.12.003.
131. Vejmelková, E.; Keppert, M.; Rovnaníková, P.; Ondráček, M.; Keršner, Z.; Černý, R. Properties of high performance concrete containing fine-ground ceramics as supplementary cementitious material. *Cem. Concr. Compos.* **2012**, *34*, 55–61, doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.09.018.
132. Kannan, D.M.; Aboubakr, S.H.; EL-Dieb, A.S.; Reda Taha, M.M. High performance concrete incorporating ceramic waste powder as large partial replacement of Portland cement. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *144*, 35–41, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.115.
133. Kulovaná, T.; Vejmelková, E.; Keppert, M.; Rovnanikova, P.; Keršner, Z.; Černý, R. Mechanical, durability and hygrothermal properties of concrete produced using Portland cement-ceramic powder blends. *Struct. Concr.* **2015**, *17*,

- doi:10.1002/suco.201500029.
134. O'Farrell, M.; Sabir, B.B.; Wild, S. Strength and chemical resistance of mortars containing brick manufacturing clays subjected to different treatments. *Cem. Concr. Compos.* **2006**, *28*, 790–799, doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.05.014.
 135. Ge, Z.; Gao, Z.; Sun, R.; Zheng, L. Mix design of concrete with recycled clay-brick-powder using the orthogonal design method. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *31*, 289–293, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.01.002.
 136. Gonçalves, J.P.; Tavares, L.M.; Toledo Filho, R.D.; Fairbairn, E.M.R. Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 1971–1979, doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.08.027.
 137. Ge, Z.; Wang, Y.; Sun, R.; Wu, X.; Guan, Y. Influence of ground waste clay brick on properties of fresh and hardened concrete. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *98*, 128–136, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.08.100.
 138. Zheng, L.; Ge, Z.; Yao, Z.; Gao, Z. Mechanical Properties of Mortar with Recycled Clay-Brick-Powder. *Proceedings of 11th International Conference of Chinese Transportation Professionals (ICCTP)*; Nanjing, China, 3379-3388; 2011.
 139. CEN EN 1992-1-1. *Eurocode 2: Design of concrete structures - Part 1-1: General rules and rules for buildings*; European Committee for Standardization: Brussels, Bélgica, 2004.
 140. Jackson, M.; Vola, G.; Všianský, D.; Oleson, J.; Scheetz, B.; Brandon, C.; Hohlfelder, R. Cement Microstructures and Durability in Ancient Roman Seawater Concretes. En: Válek, J.; Hughes, J.J.; Groot, J.W.P. (eds.) *Historic Mortars, Characterisation, Assessment and Repair*; RILEM Bookseries, Vol. 7, pp. 49–76, Springer: London, UK, 2012; ISBN 978-94-007-4635-0.
 141. Gotti, E.; Oleson, J.; Bottalico, L.; Brandon, C.; Cucitore, R.; Hohlfelder, R. A Comparison of the Chemical and Engineering Characteristic of Ancient Roman Hydraulic Concrete with a Modern Reproduction of Vitruvian Hydraulic Concrete. *Archaeometry* **2008**, *50*, 576–590, doi:10.1111/j.1475-4754.2007.00371.x.
 142. Odler, I. *Special Inorganic Cements*; 1st ed.; Taylor and Francis Ltd.: London, UK,

- 2003; ISBN 978-03-678-6497-2.
143. Kurdowski, W. *Cement and Concrete Chemistry*; 1st ed.; Springer: London, UK, 2014; ISBN 978-94-024-0594-1.
 144. Kupwade-Patil, K.; Al-Aibani, A.F.; Abdulsalam, M.F.; Mao, C.; Bumajdad, A.; Palkovic, S.D.; Büyüköztürk, O. Microstructure of cement paste with natural pozzolanic volcanic ash and Portland cement at different stages of curing. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *113*, 423–441, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.084.
 145. Massazza, F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. En: Hewlett, P. (ed.) *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*; 3rd ed.; pp. 471–635, Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2003; ISBN 978-0-75-066256-7.
 146. Sims, I.; Lay, J.; Ferrari, J. Concrete Aggregates. En: Hewlett, P.C., Liska, M. (eds.) *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*; 5th ed.; pp. 699–778, Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2019; ISBN 978-0-08-100773-0.
 147. Sleep, M.D.; Masley, M. The Use of Mt. Mazama Volcanic Ash as Natural Pozzolans for Sustainable Soil and Unpaved Road Improvement. *Eighth International Conference on Case Histories in Geotechnical Engineering*; Philadelphia, EEUU, 2019.
 148. Lemougna, P.N.; Wang, K.; Tang, Q.; Nzeukou, A.N.; Billong, N.; Melo, U.C.; Cui, X. Review on the use of volcanic ashes for engineering applications. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *137*, 177–190, doi 10.1016/j.resconrec.2018.05.031.
 149. ASTM C618 - 19. *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*; ASTM International: West Conshohocken, USA, 2009.
 150. Sleep, M.D.; Masley, M. Innovative and Sustainable Uses of Volcanic Ash as a Natural Pozzolan for Dust Abatement and Unpaved Roadway Improvement. *Eighth International Conference on Case Histories in Geotechnical Engineering*; Philadelphia, EEUU, 2019.
 151. Robayo-Salazar, R.; Mejía-Arcila, J.; Mejía de Gutiérrez, R.; Martínez, E. Life cycle assessment (LCA) of an alkali-activated binary concrete based on natural

- volcanic pozzolan: A comparative analysis to OPC concrete. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *176*, 103–111, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.05.017.
152. Snellings, R.; Mertens, G.; Elsen, J. Supplementary Cementitious Materials. *Rev. Mineral. Geochemistry* **2012**, *74*, 211–278, doi:10.2138/rmg.2012.74.6.
153. Siddique, R. Properties of concrete made with volcanic ash. *Resour. Conserv. Recycl.* **2012**, *66*, 40–44, doi:10.1016/j.resconrec.2012.06.010.
154. Hossain, K. Performance of Volcanic Ash Based Precast and In Situ Blended Cement Concretes in Marine Environment. *J. Mater. Civ. Eng.* **2005**, *17*, 694–702, doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:6(694).
155. Hossain, K.M.A. Blended cement using volcanic ash and pumice. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 1601–1605, doi:10.1016/S0008-8846(03)00127-3.
156. Cai, G.; Noguchi, T.; Degee, H.; Zhao, J.; Kitagaki, R. Volcano-related materials in concretes: a comprehensive review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 7220–7243, doi:10.1007/s11356-016-6161-z.
157. Celik, K.; Jackson, M.D.; Mancio, M.; Meral, C.; Emwas, A.-H.; Mehta, P.K.; Monteiro, P.J.M. High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for portland cement in self-compacting and sustainable concrete. *Cem. Concr. Compos.* **2014**, *45*, 136–147, doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.09.003.
158. Seddik Meddah, M. Durability performance and engineering properties of shale and volcanic ashes concretes. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *79*, 73–82, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.020.
159. Zeyad, A.M.; Tayeh, B.A.; Yusuf, M.O. Strength and transport characteristics of volcanic pumice powder based high strength concrete. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *216*, 314–324, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.05.026.
160. Hossain, K.M.A.; Lachemi, M. Strength, durability and micro-structural aspects of high performance volcanic ash concrete. *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 759–766, doi:10.1016/j.cemconres.2007.02.014.
161. Kupwade-Patil, K.; Palkovic, S.D.; Bumajdad, A.; Soriano, C.; Büyüköztürk, O. Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement:

Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *158*, 574–590, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.165.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



2

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**Objetivos, estructura y
justificación de la unidad
temática**

En este segundo capítulo, primero se explicarán las hipótesis de partida y se definirán los objetivos de la tesis doctoral. Seguidamente, se describirá la estructura de la tesis, establecida de acuerdo con la normativa vigente en la Universidad de Alicante para su elaboración por compendio de publicaciones. Por último, se presentarán los trabajos en los que se ha publicado la mayor parte de los resultados de la presente tesis doctoral y se justificará la unidad temática constituida por estos trabajos, en base a los objetivos establecidos para la tesis doctoral.

2.1. *Objetivos e hipótesis de partida*

En vista de la información expuesta en el capítulo anterior, actualmente entre las principales vías para reducir las emisiones de CO₂ del sector cementero, la que un mayor interés y posibilidades presenta para su desarrollo es la optimización de las adiciones existentes y la búsqueda de nuevas adiciones como reemplazo al clínker, acompañada del fomento del empleo de cementos con adiciones para usos comunes. En consonancia con ello, es cada vez mayor la tendencia a usar cementos que necesitan una menor cantidad de clínker en su producción. Este tipo de materiales, evidentemente hacen más sostenible la industria de la construcción, lo cual está en consonancia con las directrices que se establecieron a ese respecto en la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08, a las que ha dado continuidad el nuevo Código Estructural español recientemente aprobado.

Por lo que respecta al uso de adiciones en el cemento, se recuerda que el beneficio medioambiental que conlleva su uso se produce en dos vertientes. La primera de ellas es la ya indicada relacionada con la reducción del consumo de combustibles fósiles y la consiguiente disminución de emisiones de gases de efecto invernadero, al fabricar más cemento con menos clínker. El segundo aspecto positivo tiene que ver con que algunas de las adiciones empleadas son residuos, por lo que con su reutilización se evita el impacto ambiental que produciría el tener que almacenarlos en vertederos.

Entre los residuos empleados como adiciones normalizadas en el cemento destacan las cenizas volantes y la escoria granulada de alto horno. Además, como complemento a las adiciones normalizadas, hoy en día la búsqueda de nuevas adiciones constituye un importante campo de investigación. De todas ellas, recientemente se han publicado algunos trabajos acerca de la aptitud del polvo de vidrio, del polvo de ladrillo y del polvo de cenizas volcánicas para ser empleadas como adiciones al cemento.

Estos trabajos han apuntado a una posible actividad puzolánica de estas adiciones, por lo que sería de esperar que sus posibles efectos beneficiosos en la microestructura y durabilidad de los materiales base cemento sean más notables a mayores edades de endurecimiento. En relación con ello, es de destacar que apenas existen experiencias en las que se haya estudiado el comportamiento a muy largo plazo (por ejemplo a varios años de edad) de materiales que incorporen estas nuevas adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y cenizas volcánicas. Por otra parte, la caracterización de la microestructura y durabilidad a muy largo plazo de los materiales base cemento con adiciones es muy relevante, ya que los elementos constructivos reales en los que se emplean estos materiales deben estar diseñados para garantizar un buen comportamiento en servicio durante una vida útil relativamente larga.

De acuerdo con lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es estudiar los efectos a muy largo plazo (más de 4 años de edad) que producirían las nuevas adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica en la microestructura y propiedades relacionadas con la durabilidad de morteros. El polvo de vidrio utilizado en este trabajo se obtuvo mediante un proceso de trituración y molienda en seco de residuos de vidrio procedentes de contenedores de reciclaje. En el caso del polvo de ladrillo, esta adición se obtuvo a partir de la molienda de fragmentos de ladrillo que formaban parte de residuos de construcción y demolición. Las cenizas volcánicas estudiadas procedían de la última erupción del volcán Calbuco, situado en la Cordillera de los Andes en Chile.

En base a ello, el objetivo principal expuesto anteriormente, se puede concretar en los tres objetivos específicos siguientes:

- Caracterización de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de vidrio a edades muy avanzadas.
- Estudio de la estructura porosa y durabilidad de morteros que incorporan polvo de ladrillo a muy largo plazo de endurecimiento.
- Análisis de la influencia a tiempos muy elevados de maduración de la adición de ceniza volcánica en la microestructura y propiedades de durabilidad de morteros de cemento.

Además, con el fin de complementar los objetivos específicos anteriores, también se pretende realizar una investigación prospectiva del comportamiento a tiempos algo menos elevados de maduración de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan la adición de polvo de ladrillo con otras adiciones, en lo que respecta a su microestructura y propiedades.

2.2. Estructura de la tesis doctoral

La presente tesis doctoral se ha desarrollado y estructurado de acuerdo con la normativa y los requisitos de la Universidad de Alicante para su presentación por compendio de publicaciones. Los requisitos que deben cumplir las tesis presentadas bajo esta normativa están regulados en el Reglamento de régimen interno de la Escuela de Doctorado (Consejo de Gobierno de la Universidad de Alicante de 17 de diciembre de 2013, modificado por Consejo de Gobierno de 26 de abril de 2018, BOUA de 26 de abril de 2018, y Consejo de Gobierno de 30 de julio de 2019, BOUA de 30 de julio de 2019, y Consejo de Gobierno de la Universidad de Alicante de 29 de septiembre de 2020, BOUA de 16 de octubre de 2020).

En base a ello, la tesis doctoral se ha estructurado en cuatro secciones y nueve capítulos. La primera sección contiene una síntesis general de la tesis, y está formada por 3 capítulos. El capítulo 1 corresponde con la introducción, donde se ha realizado una revisión bibliográfica de los aspectos tratados en la tesis. En el capítulo 2 se muestran los objetivos de la tesis y las hipótesis de partida, así como los trabajos

presentados y la justificación de la unidad temática. En lo referente al capítulo 3, éste incluye un resumen de los resultados, de su discusión y de las conclusiones finales que se han obtenido en las diferentes publicaciones que constituyen la tesis por compendio, con el fin de proporcionar una idea precisa del contenido global de la tesis.

Por lo que respecta a la segunda sección, contiene los trabajos publicados, que en este caso son 3 artículos, los cuales se presentarán a continuación en el siguiente epígrafe. Cada uno de estos artículos se incluye en los capítulos 4, 5 y 6 respectivamente.

En la tercera sección de la tesis doctoral se exponen los resultados no publicados. Esta sección consta de dos capítulos. El primero de ellos es el capítulo 7 de la tesis, en el que se ha realizado una comparativa entre los resultados más relevantes obtenidos para cada una de las adiciones estudiadas. Por otro lado, el capítulo 8 se muestra la investigación realizada acerca del comportamiento a edades menos elevadas de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones.

Por último, la cuarta sección contiene el capítulo 9 de la tesis, donde se incluyen las conclusiones obtenidas.

2.3. Trabajos presentados y justificación de la unidad temática

En conformidad con los requisitos y la normativa de la Universidad de Alicante, expuestos al inicio del apartado anterior, donde se regula la presentación de tesis doctorales por compendio de publicaciones, los resultados de la presente tesis doctoral han sido incluidos en los siguientes artículos publicados en revistas internacionales indexadas en la base de datos “*InCites Journal Citation Report (JCR)*” de Clarivate Analytics:

- R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, F.G. Branco, J.M. Ortega, *Effects after 1500 hardening days on the microstructure and durability-related parameters of mortars produced by the incorporation of waste glass powder*

as a clinker replacement, Sustainability 13 (2021), artículo número 3979, ISSN 2071-1050, <https://doi.org/10.3390/su13073979>

- R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega, *Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars*, Construction and Building Materials 306 (2021), artículo número 124839, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124839>
- R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega, *Microstructure and durability performance of mortars with volcanic powder from Calbuco volcano (Chile) after 4 hardening years*, Materials 14 (2021), artículo número 1741, ISSN 1996-1944, <https://doi.org/10.3390/ma14071751>

El primer artículo está directamente relacionado con el primer objetivo específico de la tesis doctoral, expuesto al final del epígrafe 2.1 de este capítulo, y en él se incluyen los resultados correspondientes a la caracterización de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con polvo de vidrio a muy largo plazo. Este artículo se incluye en el capítulo 4 de la tesis doctoral y está publicado en la revista "Sustainability" en el año 2021. El último índice de impacto de la revista disponible es el correspondiente al año 2020 y éste es de 3,251. La revista se sitúa en el segundo cuartil (Q2) de las categorías "Environmental Sciences" (posición 124 de 274) y en tercer cuartil (Q3) de la categoría "Green and Sustainable Science and Technology" (posición 30 de 44), ambas en el "Science Citation Index Expanded (SCIE)" del catálogo JCR.

El segundo artículo se corresponde con el segundo objetivo específico de la tesis doctoral, y en él se recogen los resultados del estudio a muy largo plazo de la estructura porosa y durabilidad de morteros que incorporan polvo de ladrillo. Este artículo se muestra en el capítulo 5 de la tesis doctoral y está publicado en la revista "Construction and Building Materials" en el año 2021. El último índice de impacto de la revista disponible es el correspondiente al año 2020 y éste es de 6,141. La revista se sitúa en el primer cuartil (Q1) de las categorías "Construction and Building Technology" (posición 7 de 66) y "Engineering, Civil" (posición 7 de 136), y en el segundo cuartil

(Q2) de la categoría “Materials science, multidisciplinary” (posición 86 de 335), todas ellas dentro del “Science Citation Index Expanded (SCIE)” del catálogo JCR.

En el tercer artículo se han publicado los resultados relacionados con el tercer objetivo específico de la tesis doctoral, que consistía en el análisis de la influencia al cabo de un tiempo muy elevado de maduración de la adición de ceniza volcánica en la microestructura y propiedades de durabilidad de morteros de cemento. Este artículo se incluye en el capítulo 6 de la tesis doctoral y está publicado en la revista “Materials” en el año 2021. El último índice de impacto de la revista disponible es el correspondiente al año 2020 y éste es de 3,623. La revista se sitúa en el primer cuartil (Q1) de la categoría “Metallurgy and metallurgical engineering” (posición 17 de 80), y en el segundo cuartil (Q2) de las categorías “Materials science, multidisciplinary” (posición 152 de 335), “Physics, applied” (posición 51 de 160), “Chemistry, physical” (posición 79 de 162) y “Physics, condensed matter” (posición 27 de 69), todas ellas dentro del “Science Citation Index Expanded (SCIE)” del catálogo JCR.

En lo referente a la sección de los resultados no publicados, se recuerda que en el capítulo 7 de la tesis se ha incluido una comparativa entre los resultados obtenidos para cada una de las adiciones estudiadas, lo puede resultar de interés para evaluar las posibles diferencias de comportamiento entre ellas. Respecto al capítulo 8, en él se exponen los resultados obtenidos en relación al estudio de morteros preparados con mezclas ternarias que combinan polvo de ladrillo con polvo de vidrio y con las adiciones normalizadas de caliza, escoria de alto horno y ceniza volante. Actualmente, el estudio de mezclas ternarias, en las cuales el clínker es reemplazado parcialmente por dos adiciones, constituye una novedosa línea de investigación, ya que las posibles sinergias producidas por la incorporación simultánea de dos adiciones podría traer consigo una mejora de comportamiento en los materiales base cemento. Además, el estudio de estas mezclas ternarias podría tener un interés añadido en el caso de incluir nuevas adiciones en ellas. Los resultados presentados en el capítulo 8 de la tesis han sido incluidos en el artículo titulado “*Microstructure and mechanical properties of ternary mortars with brick powder, glass powder, slag, fly ash, and limestone*” (<https://doi.org/10.1111/ijac.14012>), aceptado para su publicación en la revista

“International Journal of Applied Ceramic Technology” (ISSN 1744-7402) en enero de 2022 y cuyos autores son R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier y J.M. Ortega. La revista “International Journal of Applied Ceramic Technology” está indexada en la base de datos “InCites Journal Citation Report (JCR)” de Clarivate Analytics. El último índice de impacto de la revista disponible es el correspondiente al año 2020 y éste es de 1,968. La revista se sitúa en el segundo cuartil (Q2) de la categoría “Materials Science, Ceramics” (posición 11 de 29) en el “Science Citation Index Expanded (SCIE)” del catálogo JCR. La aceptación de este artículo fue posterior a la solicitud de presentación de la presente tesis doctoral por compendio de publicaciones, por lo que el artículo no pudo ser incluido en el compendio y por esta razón los resultados presentados en él se han incluido en la sección de trabajos no publicados de la tesis.

Para terminar la justificación de la unidad temática, destacar que con todo lo expuesto con anterioridad se alcanzaría el objetivo principal establecido para la tesis doctoral, que consistía en estudiar los efectos a muy largo plazo que producirían las nuevas adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica en la microestructura y propiedades relacionadas con la durabilidad de morteros.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3

Resumen y discusión de resultados

En este capítulo se incluye un resumen de la metodología empleada, así como de los resultados obtenidos, de su discusión y de las principales conclusiones de los trabajos que constituyen la presente tesis doctoral por compendio de publicaciones, de acuerdo con lo establecido por la normativa de la Universidad de Alicante para la presentación de la tesis doctoral según esta modalidad. En primer lugar, se expondrá la metodología seguida, para después presentar el resumen de los principales resultados derivados de este trabajo. Estos resultados se presentarán en función de la adición estudiada, manteniendo el criterio seguido para la elaboración de los artículos y siguiendo los objetivos específicos de la tesis doctoral. Del mismo modo, también se incluye en este capítulo un resumen de los resultados incluidos en la sección de trabajos no publicados de la tesis.

3.1. Metodología

En este apartado se incluye un resumen de los materiales estudiados y de los ensayos realizados, que corresponde en los trabajos publicados al epígrafe "*Materials and methods*" o "*Experimental setup*". Se ha diferenciado entre la metodología empleada en los estudios de los efectos a muy largo plazo de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica en la microestructura y propiedades relacionadas con la durabilidad de morteros, que se recuerda que forman parte de la sección de trabajos publicados de la tesis doctoral, y la metodología empleada en la investigación de los morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan la adición de polvo de ladrillo con otras adiciones, cuyos resultados se presentan en la sección de trabajos no publicados.

3.1.1. Metodología empleada en el estudio de los efectos a muy largo plazo de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica

3.1.1.1. Materiales empleados y preparación de probetas

La tesis contempla el estudio de morteros que incorporan adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo o ceniza volcánica. En primer lugar, indicar que los trabajos realizados en la presente tesis doctoral dan continuidad a investigaciones previas [1–3] del grupo de investigación en el que se ha desarrollado la tesis. Estos trabajos previos [1–3] se desarrollaron en el marco de una colaboración internacional con la profesora Viviana Letelier de la Universidad de La Frontera (Chile), que fue quien facilitó las adiciones estudiadas. La caracterización completa del polvo de vidrio, del polvo de ladrillo y de la ceniza volcánica se llevó a cabo en los primeros trabajos publicados [1–3] relacionados con esta línea de investigación conjunta del grupo de investigación con la profesora Viviana Letelier. De todos modos, seguidamente se van a exponer de forma resumida los aspectos más relevantes acerca de la caracterización de cada una de las tres adiciones estudiadas, en base a lo publicado en esos artículos [1–3].

En primer lugar, el **polvo de vidrio** utilizado en este trabajo se obtuvo mediante un proceso de trituración y molienda en seco de los residuos de vidrio procedentes de contenedores de reciclaje. La composición química de esta adición obtenida mediante fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica estudiadas en esta tesis doctoral.

Composición	Polvo de vidrio (%)	Polvo de ladrillo (%)	Ceniza volcánica (%)
SiO ₂	64,32	41,47	57,76
Al ₂ O ₃	2,90	39,05	14,54
CaO	18,18	0,63	8,27
Fe ₂ O ₃	-	12,73	11,00
SO ₃	-	1,59	-
MgO	-	-	2,44
Na ₂ O	13,03	-	2,41
K ₂ O	1,56	2,81	2,14
TiO ₂	-	1,03	1,42
CuO	-	0,70	-

En lo referente a la caracterización mineralógica del polvo de vidrio, ensayos de difracción de rayos X no revelaron picos atribuibles a ningún compuesto cristalizado,

salvo un amplio halo de difracción en una parte del espectro, correspondiente a la fase vítrea [1]. Por otra parte, en la Figura 3.1 se incluye una imagen del polvo de vidrio tomada con un microscopio electrónico de barrido, donde se puede observar que la mayoría de las partículas de esta adición son angulares y están trituradas [1]. Además, en la Figura 3.2 se muestran los resultados de microanálisis de las partículas de polvo de vidrio, realizados también empleando un microscopio electrónico de barrido.

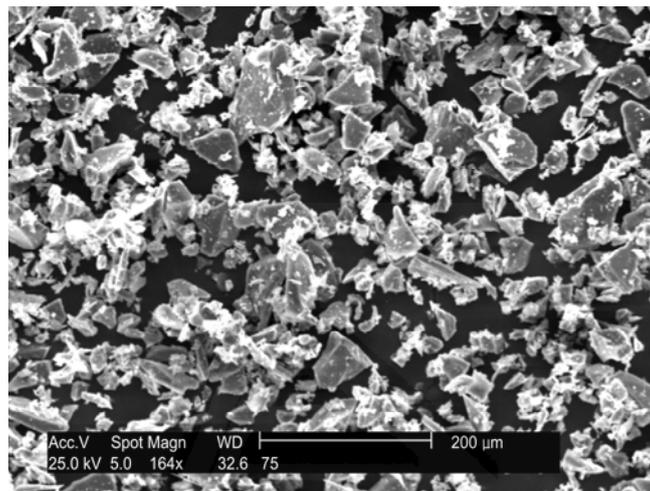


Figura 3.1. Imagen del polvo de vidrio obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (“*scanning electron microscopy*” SEM) [1].

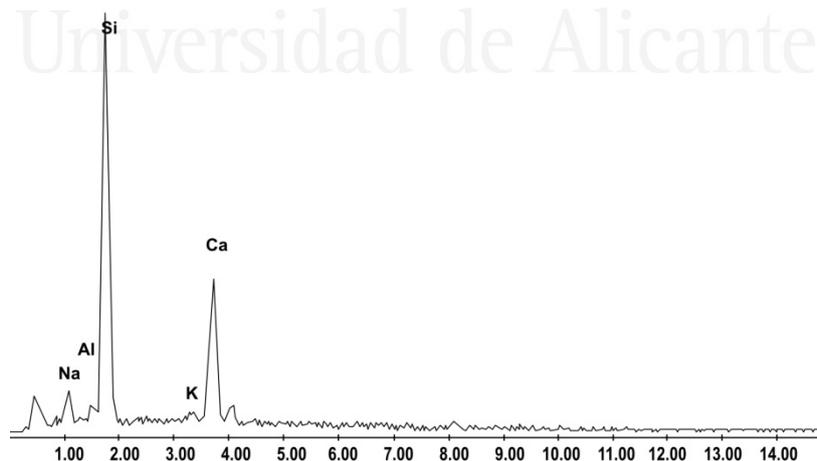


Figura 3.2. Resultados de microanálisis (“*energy dispersive spectroscopy*” EDS) realizado con un microscopio electrónico de barrido [1].

Respecto a la granulometría del polvo de vidrio, Letelier et al. [1] realizaron un análisis muy detallado de cómo influía el tamaño máximo de partícula de esta adición en las propiedades a corto plazo de morteros, llegando a la conclusión de que emplear tamaños inferiores a 75 μm no influía sustancialmente en el comportamiento mecánico de los materiales, lo cual es relevante porque a medida que se reduce el tamaño de partícula se requiere un mayor consumo energético en el proceso de molienda. En base a ello, en esta tesis doctoral el polvo de vidrio empleado tenía un tamaño máximo de partícula de 75 μm y su distribución por tamaños de partícula se representa en la Figura 3.3 y Figura 3.4. Por último, la finura Blaine del polvo de vidrio era 3230 m^2/kg , mientras que su densidad era de 2555 kg/m^3 .

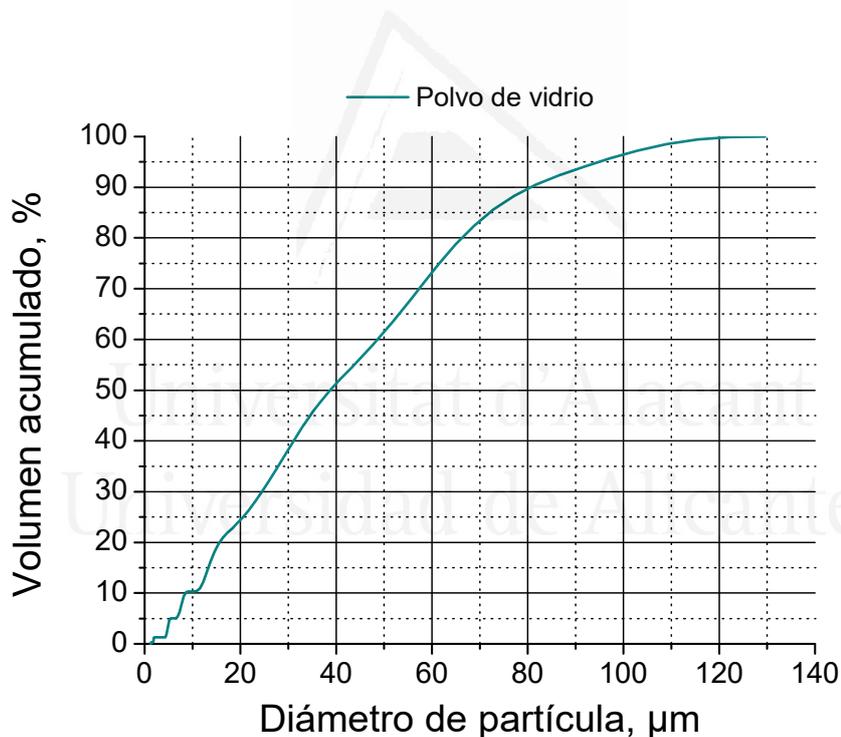


Figura 3.3. Distribución de los tamaños de partícula del polvo de vidrio en volumen acumulado.

Por otra parte, el **polvo de ladrillo** estudiado en esta tesis provenía de fragmentos de ladrillos de fabricación industrial procedentes de residuos de construcción y demolición. Estos fragmentos fueron sometidos a un proceso de

molienda para obtener el polvo de ladrillo. A continuación, éste fue tamizado y como adición sólo se emplearon las partículas menores de 75 μm . La composición química del polvo de ladrillo, determinada con fluorescencia de rayos X, se recoge en la Tabla 3.1 (página 92).

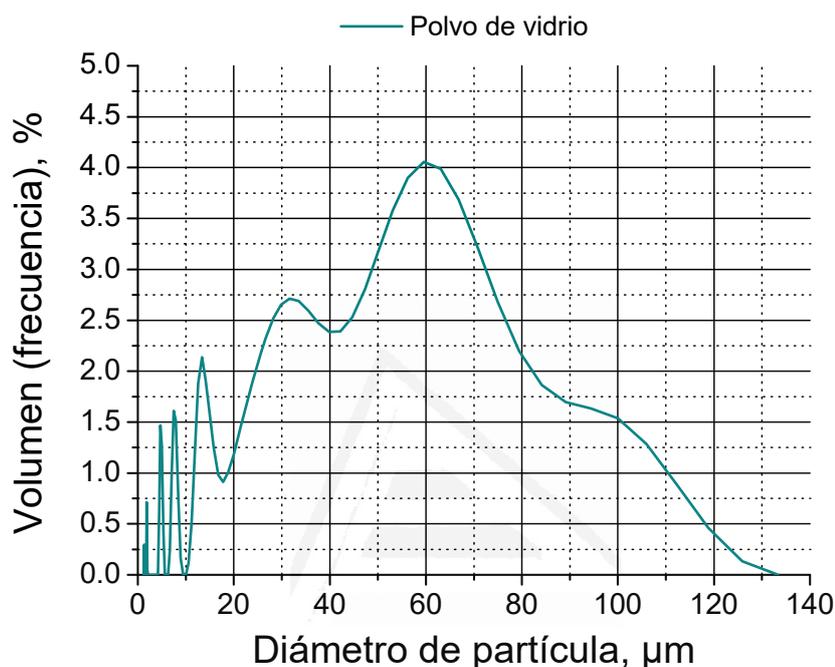


Figura 3.4. Distribución de los tamaños de partícula del polvo de vidrio representada en términos de frecuencia.

En lo que atañe a la caracterización mineralógica del polvo de ladrillo [2] las fases cristalinas inorgánicas que se identificaron mediante difracción de rayos X fueron sílice (cuyo origen estaría en la arena utilizada para ajustar la plasticidad de la mezcla del ladrillo), illita (que es principal constituyente mineralógico de la arcilla utilizada en la fabricación de ladrillos) y hematites (utilizado para reducir la temperatura de cocción y favorecer la formación de fases líquidas).

En la Figura 3.5 se muestra una imagen de las partículas de polvo de ladrillo realizada mediante microscopía electrónica de barrido, donde se observa que estas partículas tienen una morfología irregular [2]. Igualmente, también se representan en la Figura 3.6 los resultados de microanálisis del polvo de ladrillo [2], obtenidos

mediante la misma técnica, y que son en general consistentes con las fases cristalinas observadas mediante difracción de rayos X, anteriormente indicadas. Por otra parte, diferentes representaciones de la distribución por tamaños de partícula de esta adición se recogen en la Figura 3.7 y Figura 3.8. Para terminar, la finura Blaine del polvo de ladrillo era de $6485 \text{ m}^2/\text{kg}$ y presentaba una densidad de $2660 \text{ kg}/\text{m}^3$ [2].

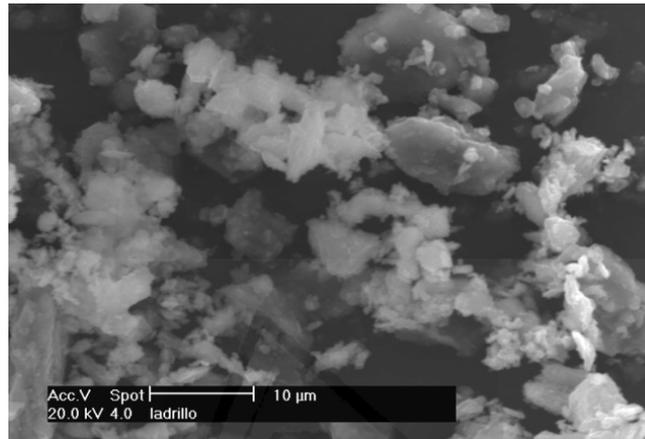


Figura 3.5. Imagen del polvo de ladrillo obtenida con un microscopio electrónico de barrido [2].

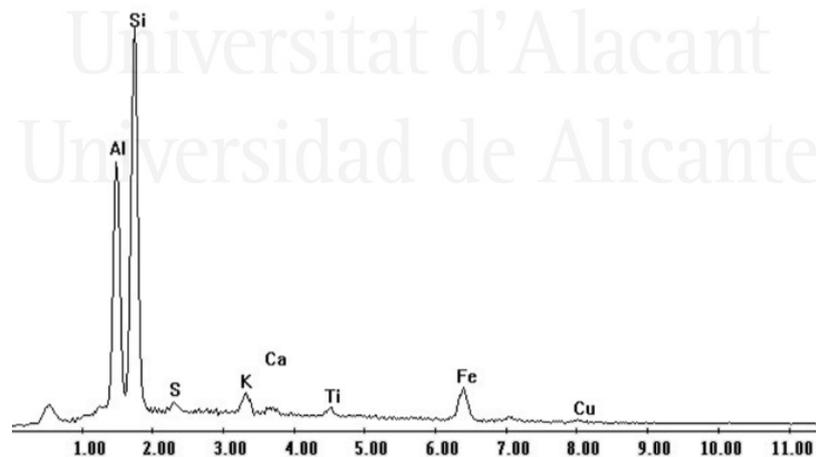


Figura 3.6. Resultados de microanálisis (EDS) del polvo de ladrillo efectuado mediante microscopía electrónica de barrido [2].

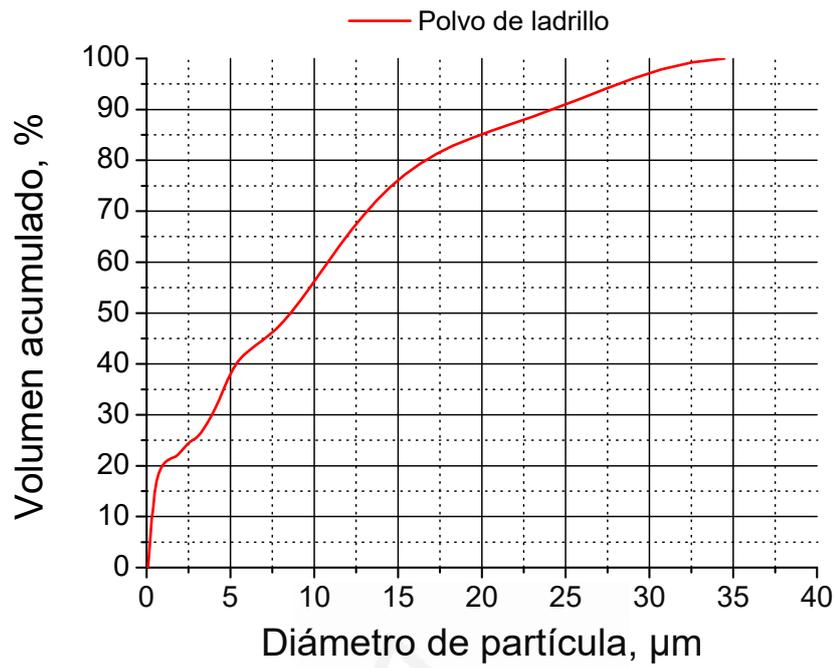


Figura 3.7. Distribución en volumen acumulado del tamaño de partículas del polvo de ladrillo.

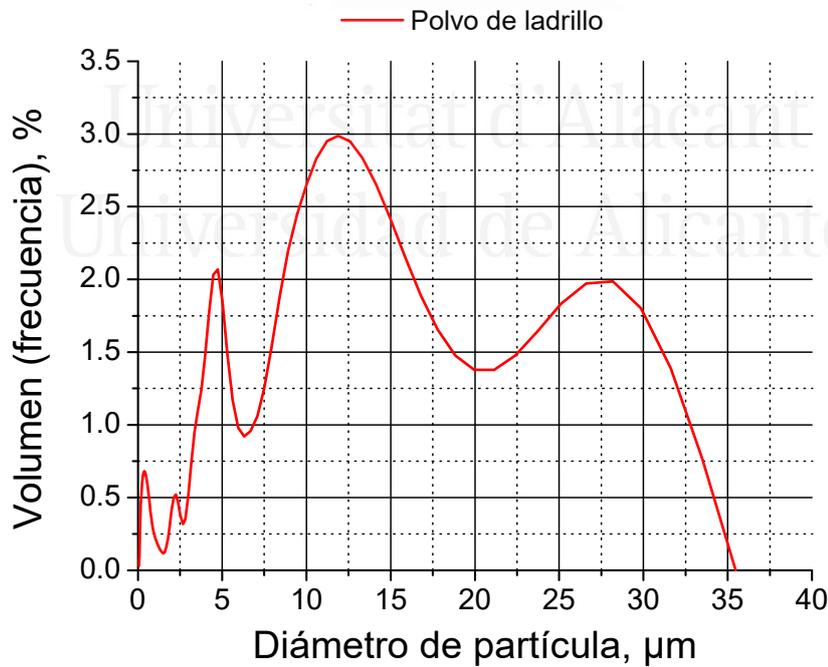


Figura 3.8. Distribución de tamaño de partícula por frecuencias del polvo de ladrillo.

En el caso de la **ceniza volcánica** estudiada en la presente tesis doctoral, procede de la última erupción del volcán Calbuco (coordenadas 41°20' S, 72°37' O y altitud 2003 m.s.n.m.). Este estratovolcán está situado en el sur de la Cordillera de los Andes, entre las ciudades de Ensenada y Puerto Montt en Chile, según se puede observar en la Figura 3.9. Las fechas de la última erupción subpliniana de este volcán fueron el 22 y el 23 de abril de 2015, con un volumen total estimado de caída de piroclastos de 0,27 km³ [4]. Los materiales expulsados por el volcán estuvieron constituidos principalmente por andesita basáltica porfídica, que contenían aproximadamente un 55% en masa de SiO₂ [4]. La caída de piroclastos afectó principalmente a la zona noreste del volcán y la ceniza más fina se depositó sobre el sur de Chile y la Patagonia argentina.

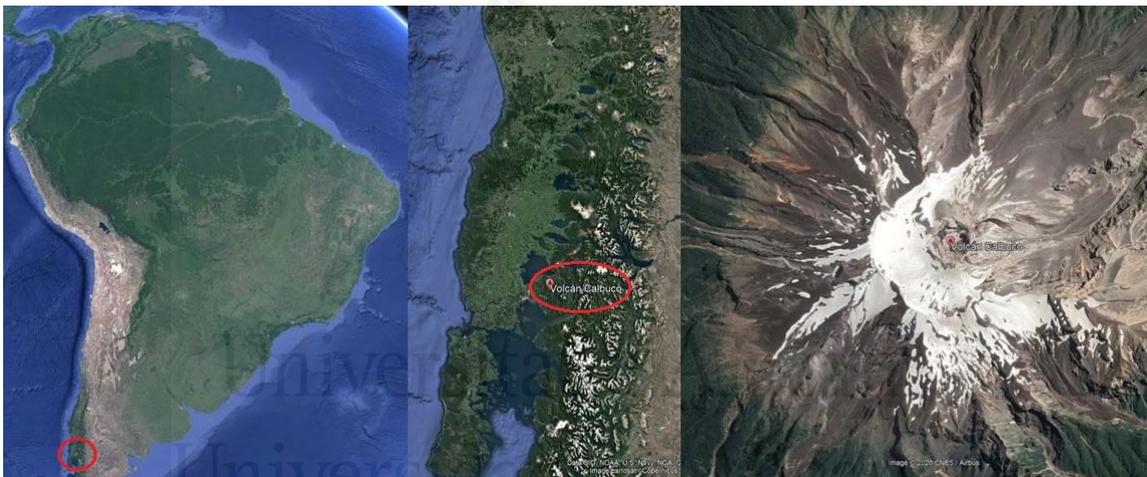


Figura 3.9. Situación geográfica del volcán Calbuco al sur de la Cordillera de los Andes en Chile. Las imágenes han sido obtenidas con el software Google Earth.

El estudio granulométrico de la ceniza volcánica reveló la presencia de tamaños de partícula que oscilaban entre 3 y 350 μm [5], con una distribución variable dependiendo de la distancia al punto de emisión. En este trabajo, las cenizas volcánicas recogidas fueron tamizadas y como adición únicamente se utilizaron las partículas con tamaños inferiores a 75 μm , al igual que se hizo para las otras adiciones estudiadas. La distribución por tamaños de partícula de la adición de ceniza volcánica empleada para elaborar los morteros se muestra en la Figura 3.10 y en la Figura 3.11. La finura Blaine de esta adición era de 285 m²/kg y su densidad de 2450 kg/m³ [3].

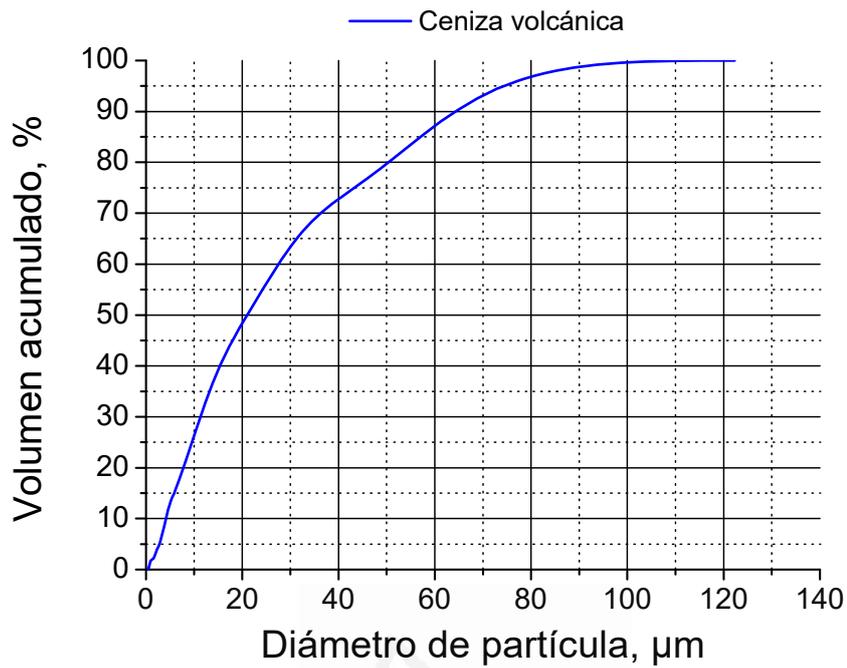


Figura 3.10. Distribución por tamaño de las partículas de ceniza volcánica en volumen acumulado.

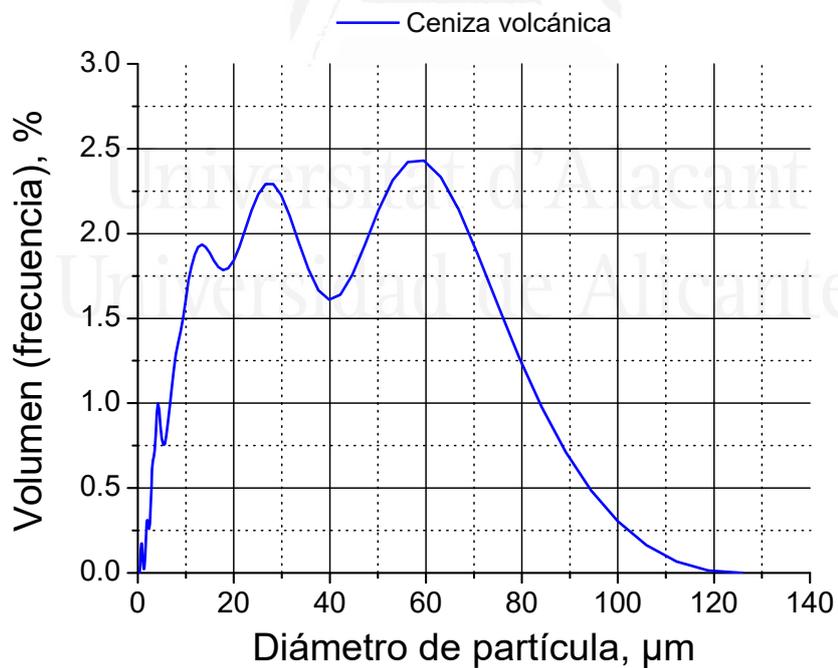


Figura 3.11. Distribución por frecuencias de los tamaños de partícula de ceniza volcánica.

La composición química de la ceniza volcánica, obtenida mediante fluorescencia de rayos X, se muestra en la Tabla 3.1 (página 92). Según se puede observar en ella, el principal componente de la ceniza es la sílice, presentando trazas de alúmina, óxido de hierro y óxido de calcio. El análisis por microscopía electrónica de barrido de la ceniza volcánica mostró que estaba constituida por partículas de forma irregular con superficies bastante lisas [3], según se puede observar en la Figura 3.12. Además, en la Figura 3.13 se recogen los resultados de microanálisis de las partículas de ceniza volcánica [3], obtenidos también con la técnica de microscopía electrónica, y que son coherentes con la composición química de esta adición.

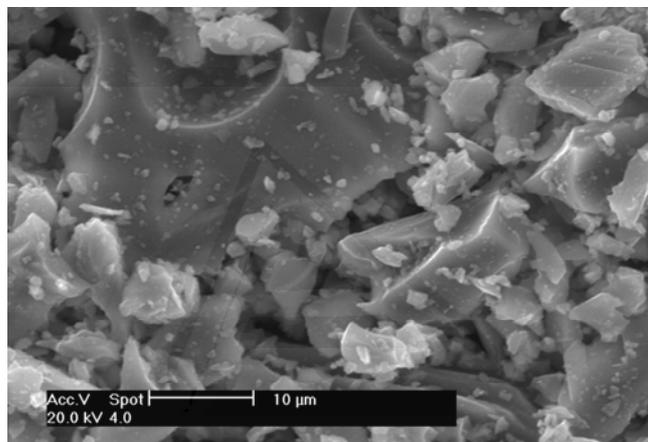


Figura 3.12. Imagen de las partículas de ceniza volcánica tomada mediante microscopía electrónica de barrido [3].

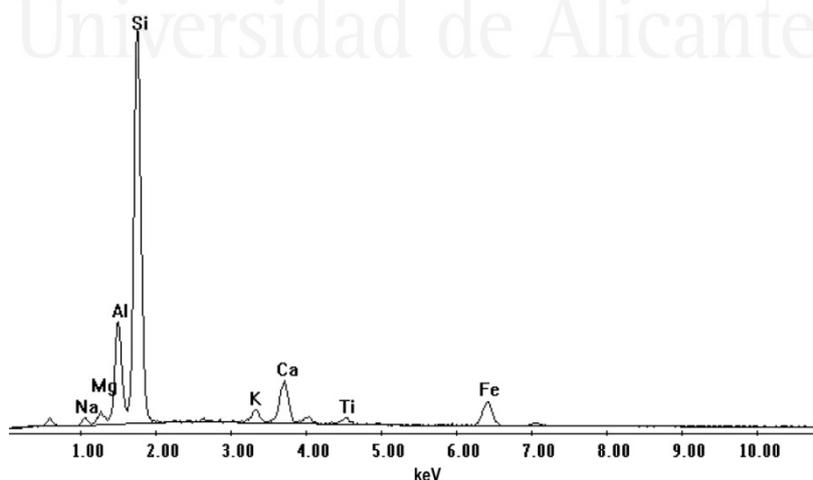


Figura 3.13. Resultados de microanálisis (EDS) de la ceniza volcánica obtenidos con microscopía electrónica de barrido [3].

Como se ha comentado con anterioridad, en esta tesis doctoral se ensayaron morteros. Estos **morteros** se elaboraron a partir de un cemento Portland ordinario comercial tipo CEM I 42,5 R [6] y las tres adiciones descritas anteriormente en este epígrafe. En primer lugar, se preparó un mortero de referencia sin adiciones, designado como REF en la descripción y discusión de los resultados en todos los trabajos presentados. Este cemento tipo CEM I está constituido por un 95-100% de clínker y un 0-5% de componentes minoritarios [6] y fue facilitado por la empresa Cementos Portland Valderrivas, S.A.

En relación a los morteros con adiciones, se elaboraron dos series para cada una de ellas, que incorporaban un 10% y un 20% en peso de la adición correspondiente como sustitución del cemento CEM I 42,5 R. En el caso del polvo de vidrio, estas series se designaron como GP10 y GP20, respectivamente, en la exposición de los resultados en los trabajos presentados. La denominación GP para el polvo de vidrio proviene de "*glass powder*", que es su traducción en inglés. Para el polvo de ladrillo, las dos series de mortero analizadas se nombraron BP10 y BP20, procediendo la designación BP de "*brick powder*", que sería el término en inglés equivalente al polvo de ladrillo. Por último, los morteros con ceniza volcánica se denominaron como VP10 y VP20, refiriéndose las siglas VP al término en inglés "*volcanic powder*", que es el que generalmente se emplea en la mayoría de publicaciones consultadas para referirse a las adiciones de origen volcánico. Las diferentes designaciones de los morteros estudiados se recopilan en la Tabla 3.2.

Respecto a los trabajos publicados, se recuerda que el primero de ellos, incluido en el capítulo 4 de la tesis, se dedica al polvo de vidrio y en él se comparan los resultados de las series GP10, GP20 y REF. En el segundo trabajo, que se recoge en el capítulo 5, se trata el polvo de ladrillo, por lo que en él se incluyen los resultados de los morteros BP10, BP20 y REF. Por último, el tercer trabajo trata sobre la ceniza volcánica de la última erupción del volcán Calbuco, por lo que en él se han publicado los resultados de las series VP10 y VP20 en comparación con los obtenidos para la serie REF.

La razón por la cual se ha escogido un porcentaje máximo de reemplazo de cemento tipo CEM I por las adiciones estudiadas del 20% se debe a que en la revisión bibliográfica acerca de los efectos de estas adiciones en materiales base cemento, realizada en el capítulo 1 de esta tesis, se observó que bastantes publicaciones apuntaban que en torno a un 20% podría ser el porcentaje óptimo de sustitución para no producir una merma en las propiedades de los materiales.

Tabla 3.2. Designación de los morteros estudiados y su porcentaje en peso de cemento CEM I y de las adiciones utilizadas.

Designación	CEM I 42,5 R	Polvo de vidrio	Polvo de ladrillo	Ceniza volcánica
REF	100%	-	-	-
GP10	90%	10%	-	-
GP20	80%	20%	-	-
BP10	90%	-	10%	-
BP20	80%	-	20%	-
VP10	90%	-	-	10%
VP20	80%	-	-	20%

La relación agua/ligante (ligante se refiere al material cementante que sería el contenido de cemento CEM I 42,5 R y adiciones, equivalente al término “*binder*” en inglés) para todos los morteros estudiados fue de 0,5 y la relación árido/ligante fue de 3/1. El árido fino estaba constituido por arena normalizada que cumplía las prescripciones de la norma UNE-EN 196-1 [7] y el proceso de amasado de los morteros se efectuó de acuerdo con esa misma norma.

Se prepararon dos tipos de probetas. Por un lado, se fabricaron cilindros de 10 cm de diámetro y 15 cm de altura. Por otra parte, se elaboraron probetas prismáticas con dimensiones 25 mm x 25 mm x 285 mm. Después de realizar el amasado, todas las probetas mencionadas se mantuvieron en la cámara de humedad a una temperatura de 20°C y a una humedad relativa del 95% durante las primeras 24 horas de fraguado. Una vez terminado ese periodo de tiempo, se procedió a desmoldar las probetas y a continuación, los cilindros de 10 cm de diámetro y 15 cm de altura se cortaron para obtener discos de 1 cm de espesor.

Por último, todas las probetas, tanto cilíndricas como prismáticas, se mantuvieron en un ambiente óptimo de laboratorio, con 20°C de temperatura y 100% de humedad relativa, hasta la edad de 1500 días, que correspondería aproximadamente a algo más de 4 años, cuando se realizaron los diferentes ensayos. El ambiente óptimo consistió en guardar las probetas en contenedores herméticos de dimensiones 325 x 265 x 150 mm con agua destilada en su parte inferior, de tal forma que se conseguía generar en su interior una humedad relativa del 100%. Las probetas se almacenaron dentro del contenedor, ubicándolas en una rejilla situada por encima del nivel de agua, evitando de este modo que entrasen en contacto con ella. Finalmente, estos contenedores se introdujeron en una cámara con una temperatura controlada de 20°C.

3.1.1.2. Técnicas experimentales

El estudio de los efectos a muy largo plazo producidos por las nuevas adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica se ha centrado en la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de los morteros.

En relación con ello, resulta de interés recordar que la microestructura está directamente relacionada con las propiedades de los materiales base cemento, en especial con su durabilidad.

Entre las diferentes técnicas que existen para caracterizar la microestructura estos materiales, en esta parte de la tesis doctoral se ha utilizado la **porosimetría de intrusión de mercurio**, que permite obtener información acerca de la porosidad total y la distribución de poros por tamaños, entre otros parámetros. La microestructura de los morteros también se ha estudiado mediante **espectroscopía de impedancia**, que se trata de una técnica no destructiva, y que entre sus ventajas está que permite obtener información de la red porosa de la probeta a nivel global. Además, para estudiar el posible consumo de portlandita por parte de las diferentes adiciones estudiadas, también se efectuaron ensayos de **análisis térmico diferencial**, que fueron complementados con ensayos de **fluorescencia de rayos X** y **difracción de rayos X**.

En lo referente a los parámetros relacionados con la durabilidad, se obtuvo la **absorción de agua** después de inmersión y se determinó el **coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario** a través de un método indirecto. Por último, también se analizó el posible desarrollo de los fenómenos de **expansión** y de **retracción** en los morteros a muy largo plazo. Finalmente, se recuerda que según se indicó al final del epígrafe anterior, en esta investigación los ensayos se realizaron a la edad de 1500 días.

3.1.1.2.1. Porosimetría de intrusión de mercurio

La porosimetría de intrusión de mercurio es un ensayo muy útil para la obtención de datos acerca de la tortuosidad de los poros y de la conectividad de la microestructura de los materiales [8–10]. En la presente tesis doctoral, este ensayo se efectuó utilizando un porosímetro modelo Poremaster-60 GT fabricado por Quantachrome Instruments. Las muestras de los morteros se secaron en una estufa a 50°C durante 48 h antes de realizar los ensayos.

Entre los parámetros que esta técnica permite obtener, en esta tesis se analizaron los resultados de la porosidad total, la distribución de poros por tamaño y el porcentaje de mercurio que queda retenido en la muestra al finalizar el ensayo. La distribución de poros por tamaño de los morteros estudiados se analizó considerando los siguientes intervalos de diámetro de poro: <10 nm, 10-100 nm, 100 nm a 1 µm, 1-10 µm, 10 µm a 0,1 mm, y >0,1 mm [3,11]. Los ensayos se realizaron por duplicado en cada tipo de mortero a la edad estudiada. Las muestras ensayadas fueron fragmentos extraídos de las probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro de 1 cm de espesor. El peso total de muestra utilizada en cada ensayo fue de aproximadamente 1,5 g.

3.1.1.2.2. Espectroscopía de impedancia

La técnica de la espectroscopía de impedancia permite obtener información de forma no destructiva sobre la microestructura de los materiales base cemento

[10,12,13]. En la presente tesis doctoral, este ensayo se realizó mediante analizador de impedancia de precisión modelo Agilent 4294A del fabricante Agilent Technologies. Este equipo permite realizar medidas de capacidad entre 10^{-14} F y 0,1 F, siendo su máxima resolución de 10^{-15} F. Los electrodos utilizados para realizar las medidas eran circulares y su diámetro era de 8 cm. Estos electrodos están constituidos por una lámina de grafito flexible unida a un disco de cobre. El rango de frecuencias empleado en los ensayos fue de 100 Hz a 100 MHz.

Entre los diferentes métodos existentes para efectuar las medidas de espectroscopía de impedancia, en la investigación realizada se han empleado los métodos de contacto y de no contacto [12]. En el método de contacto, los electrodos se colocan sobre ambas caras planas de la probeta en contacto directo con ellas [12]. El método de no contacto también se conoce como método de contacto con aislamiento de la interfase [12]. La principal diferencia del método de no contacto respecto al método de contacto es que entre los electrodos y la probeta se coloca una lámina de acetato de unos 100 μm , de tal forma que los electrodos y la probeta no están en contacto durante la realización de la medida. Con ello, se consigue eliminar los problemas de la interfase electrodo-probeta [12].

Los datos experimentales obtenidos de las medidas de espectroscopía de impedancia se ajustaron a los circuitos equivalentes propuestos por Cabeza et al. [12]. Estos circuitos se muestran en la Figura 3.14 y como se puede observar están compuestos por varias resistencias y capacidades.

En esos circuitos, la resistencia R_1 depende del electrolito en los poros y específicamente está relacionada con los poros que atraviesan la muestra (poros interconectados) [12]. De este modo, cabe esperar valores más altos de este parámetro cuando el volumen de poros interconectados en las probetas disminuye, debido al desarrollo de reacciones de hidratación y puzolánicas en los materiales base cemento, ya que los productos de estas reacciones cerrarían progresivamente estos poros. La resistencia R_2 proporciona datos acerca de los poros en general [12] y varios trabajos [14–16] han señalado que mayores valores de este parámetro están relacionados con la mayor presencia de poros más finos en el material.

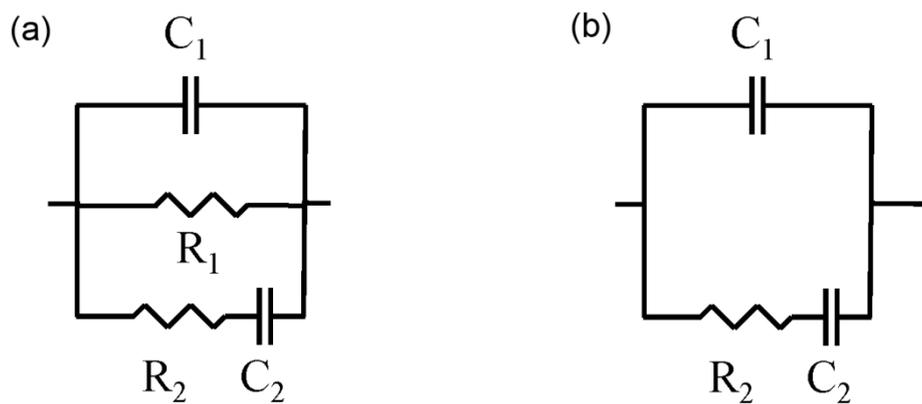


Figura 3.14. (a) Circuito equivalente utilizado para ajustar las medidas realizadas con el método de contacto [12]; (b) Circuito equivalente asociado al método de no contacto [12].

Por otro lado, la capacidad C_1 proporciona información sobre la fracción de fase sólida de la probeta [12], por lo que se espera que este parámetro aumente a medida que se produce la formación de material debido al desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas [16,17]. La capacidad C_2 está asociada a la superficie de los poros en contacto con el electrolito que ocupa la microestructura del material (interfase sólido-electrolito) [10]. Este parámetro está relacionado con la formación de capas de gel CSH que van rellenoando los poros [10] y se ha demostrado que es muy sensible a las variaciones de la cantidad de electrolito en los poros [17,18]. Las fases sólidas producidas durante la hidratación del clínker y las reacciones puzolánicas de las adiciones activas se depositan en la superficie existente de los poros, formando estructuras rugosas [17] y aumentando de este modo la superficie específica de los mismos, lo que se traduciría en un incremento de los valores de la capacidad C_2 .

En esta tesis, sólo han sido analizados los valores de los parámetros R_2 , C_1 y C_2 obtenidos con el método de no contacto en lo que respecta a la caracterización de la microestructura, debido a la mayor precisión y fiabilidad de este método al eliminar las posibles incertidumbres causadas por la interfase electrodo-probeta que se pueden dar en el método de contacto, según se ha explicado con anterioridad. En el caso de la resistencia R_1 , que sólo puede obtenerse con el método de contacto, únicamente se ha empleado este parámetro para calcular de forma indirecta el coeficiente de difusión de

cloruros en estado estacionario en probetas saturadas de agua, según se explicará en el epígrafe 3.1.1.2.7. Finalmente, indicar que para cada una de las series de mortero analizadas, se ensayaron con esta técnica ocho probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 1 cm de espesor.

3.1.1.2.3. Análisis térmico diferencial

Los ensayos de análisis térmico diferencial (termogravimetría) se realizaron empleando un equipo modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 del fabricante Mettler Toledo, el cual permite trabajar desde la temperatura ambiente hasta los 1100°C. La rampa de calentamiento utilizada fue de 20°C/min hasta 1000°C en atmósfera de N₂. Con este ensayo, se determinó la curva diferencial de la variación de masa respecto a la temperatura para cada tipo de mortero, analizando específicamente el pico de la curva correspondiente a la descomposición de la portlandita. Las muestras en polvo ensayadas con esta técnica se prepararon a partir de fragmentos obtenidos de probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 1 cm de espesor.

3.1.1.2.4. Fluorescencia de rayos X

La composición química de los morteros al cabo de 1500 días de maduración se ha determinado mediante el ensayo de espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Para ello se ha utilizado un espectrómetro secuencial de rayos X modelo Philips MagiX Pro PW2400 equipado con tubo de rodio y ventana de berilio. Con esta técnica se ensayaron muestras en polvo obtenidas a partir de fragmentos extraídos de probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 1 cm de espesor.

3.1.1.2.5. Difracción de rayos X

Los ensayos de difracción de rayos X se han realizado con un difractómetro Bruker D8 Advance del fabricante Bruker Española S.A. El espectro se ha registrado con

un barrido angular de 4° a 60° a 0,05° en el modo Θ - Θ (potencia del tubo de rayos X: 40 kV y 40 mA). Se han obtenido espectros de rayos X para cada tipo de mortero a la edad estudiada. Al igual que para el análisis térmico diferencial y la fluorescencia de rayos X, en los ensayos de difracción de rayos X también se emplearon muestras en polvo procedentes de fragmentos obtenidos de probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 1 cm de espesor.

3.1.1.2.6. *Absorción de agua*

Respecto a esta propiedad, en esta tesis se ha determinado el porcentaje de absorción de agua tras inmersión siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM C642-06 [19]. Se ensayaron seis muestras obtenidas de las probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 1 cm de espesor para cada una de las series de mortero estudiadas en la presente tesis.

3.1.1.2.7. *Coefficiente de difusión de cloruros en estado estacionario*

El coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario se ha obtenido de forma indirecta a partir de la resistividad eléctrica de las muestras saturadas de agua. La resistividad eléctrica de la probeta se ha calculado a partir de su medida de resistencia eléctrica. La ecuación que relaciona la resistividad y la resistencia eléctrica es la siguiente:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} \quad [3.1]$$

Donde ρ es la resistividad de la probeta en $\Omega \cdot m$, R es su resistencia eléctrica en Ω , S es el área del electrodo en m^2 y l es el espesor de la probeta en m.

La resistencia eléctrica se midió en probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 1 cm de espesor. Con anterioridad a efectuar la medida, las probetas fueron saturadas de agua destilada durante 24 horas de acuerdo con la norma ASTM C1202-12 [20]. La

resistencia eléctrica de las probetas saturadas se determinó mediante la técnica de la espectroscopía de impedancia, y corresponde a la resistencia R_1 obtenida a partir de las medidas realizadas con el método de contacto. Se recuerda que, de acuerdo con lo expuesto en el apartado 3.1.1.2.2, la resistencia R_1 está directamente relacionada con el volumen de poros que atraviesan la muestra (poros interconectados) [12], a través de los cuales se produciría la difusión de los iones cloruro por el material, y por tanto sería equivalente a la resistencia eléctrica de la muestra [21].

Este método indirecto para la obtención del coeficiente de difusión se ha utilizado con éxito en varios trabajos de investigación para diferentes tipos de materiales base cemento [21]. Para cada tipo de mortero, se ensayaron seis probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 1 cm de espesor a la edad estudiada. Finalmente, el coeficiente de difusión en estado estacionario (D_s) se obtuvo a partir de la resistividad eléctrica de las probetas (ρ) mediante la siguiente ecuación propuesta por Andrade et al. [22]:

$$D_s = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{\rho} \quad [3.2]$$

En esta ecuación las unidades de la constante $2 \cdot 10^{-10}$ son $\Omega \cdot \text{m}^3 / \text{s}$, así que introduciendo la resistividad eléctrica en $\Omega \cdot \text{m}$, el coeficiente de difusión en estado estacionario se obtendrá en m^2/s .

3.1.1.2.8. Expansión / retracción

Para evaluar si la incorporación de las adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica traía consigo el desarrollo de los fenómenos de expansión o retracción en los morteros, se determinó su deformación en porcentaje tras 1500 días de maduración. Para ello, una vez se desmoldaron las probetas, se midió su longitud inicial utilizando un comparador según la norma ASTM C596-01 [23]. Al final del periodo estudiado, se volvió a medir su longitud con el mismo procedimiento.

Finalmente, a partir de ambas mediciones, para cada probeta se calculó la variación de longitud en porcentaje con respecto a su longitud inicial. Se ensayaron seis probetas prismáticas de dimensiones 25 mm x 25 mm x 285 mm para cada una de las series estudiadas. En todas las series se observó un incremento de longitud, desarrollándose por tanto expansión en ellas.

3.1.2. Metodología empleada en la investigación de los morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan la adición de polvo de ladrillo con otras adiciones

3.1.2.1. Materiales empleados y preparación de probetas

En esta parte de la tesis doctoral incluida en la sección de trabajos no publicados (capítulo 8), se estudió el comportamiento a edades relativamente tempranas de morteros elaborados con diferentes mezclas ternarias, en comparación con un mortero de referencia sin adiciones. Todos los morteros ternarios incorporaron la adición de polvo de ladrillo, que se combinó con las adiciones de polvo de vidrio, escoria granulada de alto horno, ceniza volante y caliza, como reemplazo parcial de un cemento Portland ordinario.

El mortero de referencia se preparó con un cemento Portland comercial sin adiciones tipo CEM I 42,5 R (norma UNE-EN 197-1 [6]), que se designó como REF en la presentación de resultados de esta parte. En lo que respecta a los morteros elaborados con mezclas ternarias, el cemento CEM I 42,5 R se sustituyó parcialmente por un 10% (en peso) de polvo de ladrillo y un 10% de otra de las adiciones mencionadas. Por lo tanto, se estudiaron cuatro mezclas ternarias, que se designaron como FA-BP, L-BP, S-BP y GP-BP, y que incorporaban las adiciones de ceniza volante, caliza, escoria de alto horno y polvo de vidrio, respectivamente, junto con el polvo de ladrillo. Según se explicado en el apartado 3.1.1.1 al describir los morteros estudiados a muy largo plazo, las siglas GP y BP hacen referencia a la traducción al inglés de los términos polvo de vidrio y al polvo de ladrillo respectivamente ("*glass powder*" y "*brick powder*").

Siguiendo el mismo criterio, aquí se añaden, las siglas S para la escoria de alto horno que viene de “slag”, FA para la ceniza volante que procede del término inglés “fly ash”, y L para la caliza, que proviene de “limestone”. Las diferentes designaciones de los morteros estudiados en esta parte de la tesis se recopilan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Designación de los morteros estudiados en esta parte de tesis acerca de las mezclas ternarias y su porcentaje en peso de cemento CEM I y de las adiciones.

Designación	CEM I 42,5 R	Polvo de ladrillo	Ceniza volante	Caliza	Escoria de alto horno	Polvo de vidrio
REF	100%	-	-	-	-	-
FA-BP	80%	10%	10%	-	-	-
L-BP	80%	10%	-	10%	-	-
S-BP	80%	10%	-	-	10%	-
GP-BP	80%	10%	-	-	-	10%

En cuanto a las distintas adiciones empleadas en los morteros ternarios, el polvo de ladrillo y el polvo de vidrio fueron descritos en el epígrafe 3.1.1.1, ya que son los mismos que se utilizaron en la parte de esta tesis doctoral dedicada al estudio de los efectos a muy largo plazo de estas adiciones. Por otro lado, las adiciones de ceniza volante, escoria granulada de alto horno y caliza cumplían las prescripciones de la norma UNE-EN 197-1 [6] para ser utilizadas en la fabricación de cementos comerciales. Estas tres adiciones normalizadas fueron proporcionadas por la empresa Cementos Portland Valderrivas, S.A. y en la actualidad se utilizan en los cementos comerciales producidos por esta empresa. Su composición química determinada mediante fluorescencia de rayos X se recoge en la Tabla 3.4.

Los morteros estudiados en esta parte de la tesis se prepararon con una relación agua/ligante de 0,5 y la relación árido/ligante en todos ellos fue de 3/1. El árido fino estaba constituido por arena normalizada de acuerdo con las prescripciones de la norma UNE-EN 196-1 [7].

Se elaboraron tres tipos de probetas. El primero de ellos consistió en muestras prismáticas de dimensiones 4 cm x 4 cm x 16 cm. El segundo tipo estaba formado por probetas cilíndricas con 5 cm de diámetro y 6 cm de altura. Por último, se preparó otro tipo de probetas cilíndricas, con un diámetro de 10 cm y una altura de 22 cm. Una vez

efectuado el amasado, todas las probetas se guardaron en la cámara de humedad durante las primeras 24 horas de fraguado, estando expuestas durante ese tiempo a 20°C de temperatura y a un 95% de humedad relativa. Una vez finalizado ese curado inicial, las muestras fueron desmoldadas, manteniéndose en un ambiente óptimo de laboratorio (20°C y 100% de humedad relativa) hasta las edades de ensayo, que fueron de 28 y 250 días. Las condiciones de almacenamiento de las probetas en este ambiente óptimo fueron las mismas que se describieron en el apartado 3.1.1.1 de esta memoria para la parte de la tesis sobre el estudio del comportamiento a muy largo plazo de morteros binarios con nuevas adiciones.

Tabla 3.4. Composición química de las adiciones de escoria de alto horno, ceniza volante y caliza empleadas en la parte de los morteros ternarios de la tesis doctoral.

Composición	Escoria de alto horno (%)	Ceniza volante (%)	Caliza (%)
MgO	6,98	1,40	0,47
Al ₂ O ₃	10,10	27,70	1,22
SiO ₂	31,50	54,40	2,85
SO ₃	1,94	0,53	0,10
K ₂ O	0,52	3,12	0,18
CaO	46,80	2,55	94,40
TiO ₂	0,94	1,05	0,11
MnO	0,17	0,06	-
Fe ₂ O ₃	0,37	8,06	0,54
P ₂ O ₅	0,02	0,46	0,02
Na ₂ O	0,30	-	-
ZnO	-	0,11	-

3.1.2.2. Técnicas experimentales

La investigación de los morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan la adición de polvo de ladrillo con otras adiciones se ha focalizado en la microestructura y en parámetros relacionados con las propiedades mecánicas.

Entre los diferentes métodos que existen para caracterizar la microestructura de los materiales base cemento, en esta parte de la tesis doctoral acerca de los morteros ternarios, se ha utilizado la **porosimetría de intrusión de mercurio**. Por otra

parte, también se ha determinado la **resistividad eléctrica** en los morteros de forma no destructiva, parámetro con el que se obtienen datos más globales relacionados con la estructura porosa del material. Estos ensayos se acompañaron con los de **análisis térmico diferencial**, de cara a obtener información sobre el consumo de portlandita en los morteros ternarios.

En el caso de los parámetros relacionados con las propiedades mecánicas, se determinaron las **resistencias a compresión y a flexión**, y se siguió la evolución de la **velocidad de impulsos ultrasónicos** en los morteros estudiados. Por último, recordar que tal como se expuso al final del anterior apartado, en esta parte de la tesis los ensayos se realizaron a las edades de 28 y 250 días. No obstante, dado que la resistividad eléctrica y la velocidad de impulsos ultrasónicos se obtuvieron mediante técnicas no destructivas, se realizó un seguimiento más detallado de estos parámetros, tomando medidas en un mayor número de edades, hasta la edad máxima indicada de 250 días.

3.1.2.2.1. Porosimetría de intrusión de mercurio

El ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio se realizó de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.1.1.2.1 de esta memoria, siguiendo el mismo procedimiento que se empleó en el estudio a muy largo plazo de los morteros con nuevas adiciones. En el caso de la investigación de los morteros ternarios, los resultados analizados fueron la porosidad total y la distribución de poros por tamaño, y las muestras ensayadas se obtuvieron de las probetas cilíndricas de 5 cm de diámetro y 6 cm de altura.

3.1.2.2.2. Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica se determinó mediante el ensayo no destructivo del método de las cuatro puntas o de Wenner, según la norma UNE 83988-2 [24]. Para realizar este ensayo, se empleó un analizador Torrent Permeability Tester del

fabricante Proceq, con el cual se obtiene directamente el valor de la resistividad eléctrica de la probeta. En esta parte de la tesis doctoral, este parámetro se determinó en probetas cilíndricas de 22 cm de altura y 10 cm de diámetro. Para cada tipo de mortero, se ensayaron tres probetas diferentes, realizando cuatro medidas por probeta a cada edad de ensayo.

3.1.2.2.3. Análisis térmico diferencial

Los ensayos de análisis térmico diferencial o termogravimetría se efectuaron según lo expuesto en el epígrafe 3.1.1.2.3 de esta tesis doctoral, del mismo modo que para la parte de la tesis dedicada a los morteros binarios. Para los morteros ternarios también se obtuvo la curva diferencial de la variación de masa respecto a la temperatura, con el fin de estudiar la evolución del pico de la curva correspondiente a la descomposición de la portlandita. Las muestras de polvo de los morteros ternarios ensayadas con esta técnica se prepararon a partir de fragmentos de probetas cilíndricas con dimensiones de 5 cm de diámetro y 6 cm de altura.

3.1.2.2.4. Resistencias mecánicas

Para caracterizar el comportamiento mecánico de los morteros ternarios, se estudiaron sus resistencias a compresión y a flexión. Estas resistencias se obtuvieron según la norma UNE-EN 1015-11. En cada edad estudiada, se ensayaron tres probetas prismáticas de dimensiones 4 cm x 4 cm x 16 cm de cada una de las series analizadas.

3.1.2.2.5. Velocidad de impulsos ultrasónicos

La velocidad de impulsos ultrasónicos se obtuvo de acuerdo con el procedimiento indicado en la norma UNE-EN 12504-4 [25]. El ensayo consistió en medir el tiempo de propagación de las ondas ultrasónicas a lo largo de la dimensión

más larga de la probeta (160 mm) mediante transmisión directa, utilizando un equipo Pundit Lab del fabricante Proceq.

Para la realización de las medidas se utilizaron transductores de contacto que emitían impulsos ultrasónicos a 54 kHz y que fueron acoplados a los extremos de las probetas utilizando un gel. La velocidad de impulso ultrasónico se calculó partiendo de la longitud de la probeta y del tiempo de propagación medido. Para cada serie estudiada, fueron ensayadas tres probetas prismáticas de dimensiones 4 cm x 4 cm x 16 cm y se efectuaron tres medidas por probeta a cada edad estudiada.

3.2. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de vidrio

En este epígrafe se incluye un resumen de los resultados, discusión y conclusiones correspondiente al estudio a edades muy avanzadas de los morteros con adición de polvo de vidrio. Se recuerda que estos resultados se han publicado en el artículo *“Effects after 1500 hardening days on the microstructure and durability-related parameters of mortars produced by the incorporation of waste glass powder as a clinker replacement”* de la revista Sustainability (capítulo 4 de la tesis), y que corresponden con el primer objetivo específico de la tesis doctoral.

En lo referente a la caracterización de la **microestructura**, los resultados de las técnicas de porosimetría de intrusión de mercurio y de espectroscopía de impedancia mostraron coincidencias. Por un lado, ambas técnicas indicaron que la fracción sólida era muy similar tras 1500 días de maduración, tanto en los morteros con polvo de vidrio como en el mortero de referencia. En relación con ello, se recuerda que la capacidad C_1 , obtenida mediante espectroscopía de impedancia, proporciona información sobre la fracción sólida global en la probeta [12], independientemente de su distribución de poros por tamaño, mientras que la porosidad total aporta datos sobre el volumen global de poros en la muestra. Por lo tanto, los valores similares de ambos parámetros que se observaron para todos los morteros, sugerirían que hay

escasas diferencias en su fracción sólida y en su volumen de poros en términos globales, independientemente de la presencia de polvo de vidrio, al menos para los porcentajes de sustitución de clínker por esta adición que se han estudiado en esta tesis. Esta menor influencia en la porosidad también se ha observado para otras adiciones clásicas o normalizadas, como la ceniza volante [26].

En lo que atañe a las distribuciones de poros por tamaño, los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio pusieron de manifiesto que los morteros con polvo de vidrio presentaban una microestructura más refinada a muy largo plazo, con un mayor porcentaje de poros con diámetros más pequeños, especialmente para aquellos con tamaños inferiores a 10 nm. Además, también se ha observado que cuando se incrementa el contenido de polvo de vidrio en el mortero, se produce un mayor refinamiento de los poros al cabo de 1500 días de maduración. Respecto al porcentaje de mercurio retenido en la muestra al final del ensayo de porosimetría, éste era ligeramente superior para los morteros de polvo de vidrio, lo que sugeriría una mayor tortuosidad de la red porosa en ellos que en las muestras de referencia, lo que sería coherente con su mayor refinamiento.

Los resultados de la capacidad C_2 y de la resistencia R_2 , determinados con espectroscopía de impedancia, estarían en consonancia con las distribuciones de poros por tamaño obtenidas mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Según se ha explicado en el epígrafe 3.1.1.2.2 de esta tesis, la capacidad C_2 está relacionada con la superficie de los poros en contacto con el electrolito que ocupa la microestructura del material [10], mientras que la resistencia R_2 proporciona información sobre los poros en general [10]. La capacidad C_2 aumentó a medida que se incrementaba el porcentaje de polvo de vidrio en el cemento, lo que sugeriría que los morteros con esta adición tendrían una mayor superficie de poros [27,28] a muy largo plazo. En cuanto a la resistencia R_2 , los valores más elevados de este parámetro a 1500 días se observaron en las probetas de las series GP10 y GP20, lo que indicaría que su microestructura era más refinada, resultado coincidente con la información proporcionada por las distribuciones de poros por tamaño.

El refinamiento de la red porosa producido por el polvo de vidrio a muy largo plazo sería consecuencia del desarrollo de las reacciones puzolánicas de esta adición [29–31]. Estas reacciones puzolánicas producen la formación de nuevas fases sólidas, cerrando la microestructura, reduciendo el tamaño de los poros y aumentando su superficie, debido a la aparición de las nuevas estructuras sólidas sobre las paredes de los poros preexistentes. Esta actividad puzolánica del polvo de vidrio tras 1500 días de maduración ha sido confirmada por los resultados de los ensayos de análisis térmico diferencial, que mostraron una menor área del pico de la portlandita para los morteros con polvo de vidrio en comparación con los de referencia. Estos resultados son concordantes con lo observado en los espectros de difracción de rayos X, en los que las series con polvo de vidrio presentaron menores intensidades de los picos de la portlandita, lo que sería indicativo también de la actividad puzolánica a muy largo plazo desarrollada por esta adición. Por último, estos resultados sobre la actividad puzolánica del polvo de vidrio coinciden con los observados por otros autores [27,32,33] para edades de maduración más cortas.

En la Tabla 3.5 se recoge la composición química a 1500 días de edad de los morteros estudiados en esta parte de la tesis, determinada mediante fluorescencia de rayos X. Estos resultados no fueron incluidos en el artículo con los resultados del estudio de los efectos a muy largo plazo del polvo de vidrio. No obstante, sí que se incluyeron resultados de fluorescencia de rayos X en el artículo correspondiente a la adición del polvo de ladrillo (capítulo 5 de la tesis), porque uno de los revisores sugirió incorporar en ese artículo análisis de los morteros con esta técnica. En vista de ello, se decidió también realizar ensayos de fluorescencia de rayos X en los morteros con polvo de vidrio, para incluirlos en la tesis, a pesar de que el artículo correspondiente a esta adición ya estaba aceptado para su publicación. En ese caso, como se puede observar en la Tabla 3.5, los morteros con polvo de vidrio mostraron a muy largo plazo un menor contenido de CaO y un mayor contenido de SiO₂ en comparación con las muestras de referencia, lo cual sería coherente con los resultados de análisis térmico diferencial y difracción de rayos X, anteriormente expuestos, en relación a su actividad puzolánica.

Tabla 3.5. Composición química de los morteros de las series REF, GP10 y GP20 a 1500 días.

Composición	REF (%)	GP10 (%)	GP20 (%)
Na ₂ O	0,25	0,76	1,49
MgO	1,36	1,27	1,29
Al ₂ O ₃	4,66	4,75	4,71
SiO ₂	17,07	20,01	23,40
P ₂ O ₅	0,18	0,18	0,16
SO ₃	3,94	4,89	3,18
K ₂ O	0,91	0,82	1,11
CaO	68,28	64,09	61,84
TiO ₂	0,39	0,36	0,38
Fe ₂ O ₃	2,63	2,49	2,23
Otros componentes	< 0,33	< 0,38	< 0,21

En cuanto a las propiedades relacionadas con la **durabilidad**, la absorción de agua tras inmersión fue relativamente similar para todos los morteros estudiados, lo cual estaría en consonancia con los resultados de la porosidad total y de la capacidad C₁, en los que apenas se observaron diferencias en la fracción sólida global y en el volumen de poros entre los distintos morteros analizados.

Respecto al coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, es importante obtener información de este parámetro a muy largo plazo, ya que los cloruros constituyen el principal agente agresivo que puede producir la corrosión de las armaduras en elementos de hormigón armado. Los valores del coeficiente de difusión obtenidos a 1500 días de maduración fueron notablemente menores para los morteros con polvo de vidrio, comparado con los de referencia. Este resultado podría estar relacionado con el mayor refinamiento de la microestructura observado para las series GP10 y GP20, en comparación con la serie REF, lo cual sería principalmente consecuencia del desarrollo de reacciones puzolánicas del polvo de vidrio [31], tal como se ha explicado con anterioridad. La mayor presencia de poros más finos dificultaría el movimiento de los iones cloruro a través de la microestructura de los morteros, dando lugar a menores coeficientes de difusión.

En lo que se refiere a la deformación en porcentaje después de 1500 días para las diferentes series de mortero estudiadas, se observó un aumento de longitud para

todas ellas, lo que indicaría que se desarrolló un fenómeno de expansión. Este resultado era esperable, ya que los morteros fueron almacenados en condiciones óptimas de laboratorio, con una humedad relativa del 100%, hasta la edad de ensayo. Sin embargo, es importante destacar que los morteros de polvo de vidrio mostraron una menor expansión que los morteros de referencia.

Finalmente, en vista de los resultados obtenidos, entre las principales **conclusiones** de esta parte del trabajo en la cual se ha estudiado el comportamiento a muy largo plazo de morteros con adición de polvo de vidrio, resulta de interés destacar que la incorporación de esta adición hasta en un porcentaje del 20% como sustitución del clínker, parece tener efectos beneficiosos después de 1500 días de maduración, particularmente en términos de refinamiento de la microestructura y en la resistencia al ingreso de cloruros de los morteros, sin afectar de forma notable a su comportamiento en relación a otros parámetros como la porosidad total y la absorción de agua tras inmersión.

3.3. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de ladrillo

En este punto se expone el resumen de resultados relativos a la caracterización a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de ladrillo. Estos resultados se incluyen en el artículo *“Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars”* publicado en la revista *Construction and Building Materials* (capítulo 5 de la tesis), y están directamente relacionados con el segundo objetivo específico de la tesis doctoral.

Respecto a la caracterización de la **microestructura**, y en particular a los resultados obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio, la porosidad total fue relativamente similar a 1500 días de edad para todas las series analizadas en esta parte de la tesis. Esto indicaría que en general la fracción sólida y el volumen

global de poros eran similares en todos morteros, con independencia de la mezcla utilizada. En este sentido, la adición de polvo de ladrillo hasta en un 20% de reemplazo de un cemento tipo CEM I no produciría efectos perjudiciales a muy largo plazo sobre la porosidad de los morteros, comparado con las muestras de referencia sin adición.

Sin embargo, las distribuciones de poros por tamaño obtenidas después de 1500 días de maduración mostraron que la incorporación de polvo de ladrillo producía un mayor refinamiento de la microestructura, destacando la mayor proporción de poros con diámetros en el rango <10 nm en los morteros de las series BP10 y BP20 en comparación con los de referencia. El porcentaje de mercurio retenido al final del ensayo de porosimetría era mayor en los morteros con polvo de ladrillo. Este parámetro proporciona información cualitativa relacionada con la tortuosidad de los poros [12]. Por lo tanto, los resultados de mercurio retenido señalarían una mayor tortuosidad de la microestructura para las muestras con polvo de ladrillo a la edad estudiada, sugiriendo también un mayor refinamiento de los poros producido por esta adición.

Los resultados de la espectroscopía de impedancia presentaron similitudes con los observados mediante porosimetría de intrusión de mercurio. En primer lugar, la capacidad C_1 , aporta información acerca la fracción sólida en la muestra [12], independientemente del tamaño de los poros, según se explicó con anterioridad. Esta capacidad fue ligeramente superior para los morteros con polvo de ladrillo, aunque las diferencias entre los distintos morteros estudiados fueron pequeñas. Esto mostraría que hay escasas diferencias en la fracción sólida global de los morteros analizados al final del periodo de tiempo estudiado. En ese caso, los resultados de la capacidad C_1 sería coherentes con los de la porosidad total, que también sugerían escasas diferencias en el volumen global de poros en los morteros, independientemente de la incorporación del polvo de ladrillo. Los escasos efectos en la porosidad a nivel global producidos por la adición de polvo de ladrillo, mientras que esta adición produce un mayor refinamiento de la red porosa, se han observado también en otras adiciones, como por ejemplo el polvo de vidrio, según los resultados expuestos en el epígrafe anterior, y las cenizas volantes [26].

La capacidad C_2 es un parámetro de espectroscopía de impedancia que se recuerda que está relacionado con la superficie interna de los poros en contacto con el electrolito que rellena la microestructura [10]. El aumento de esta superficie puede estar causado por la formación de nuevas fases sólidas, como productos de las reacciones de hidratación y puzolánicas. Estos sólidos forman nuevas estructuras rugosas sobre la superficie de los poros ya existentes, produciendo un progresivo refinamiento de la microestructura y aumentando así la capacidad C_2 [17]. Este parámetro era mayor para los morteros con polvo de ladrillo tras 1500 días de maduración que en los morteros sin esta adición. Además, la capacidad C_2 aumentó cuanto mayor era el contenido de polvo de ladrillo en la muestra. A la vista de estos resultados, la superficie interna de los poros sería mayor en las probetas con polvo de ladrillo que en las de referencia. Esto indicaría que la incorporación de polvo de ladrillo produciría un mayor refinamiento de los poros en los morteros a muy largo plazo, lo cual estaría de acuerdo con los resultados de las distribuciones de poros por tamaño y con los del porcentaje de mercurio retenido, obtenidos mediante la porosimetría de intrusión de mercurio.

Por otro lado, la resistencia R_2 aporta datos relacionados con la red porosa del material [10,33] y en general, mayores valores de la resistencia R_2 revelan una mayor presencia de poros más finos. En este trabajo, se observaron valores más altos de este parámetro para los morteros con polvo de ladrillo que en las probetas de referencia. Además, la resistencia R_2 aumentó a medida que se incrementaba el contenido de esta adición en la muestra. Estos resultados coinciden con los observados para la capacidad C_2 , las distribuciones de poros por tamaño y el porcentaje de mercurio retenido, corroborando el refinamiento de la estructura porosa producido a muy largo plazo por esta adición.

Esta microestructura más refinada de los morteros con polvo de ladrillo después de 1500 días, que indicaría la caracterización realizada previamente mediante porosimetría de intrusión de mercurio y espectroscopía de impedancia, podría deberse principalmente a la actividad puzolánica de esta adición [34,35]. Como consecuencia de ello, se formarían nuevos sólidos como productos de las reacciones puzolánicas del

polvo de ladrillo, reduciendo así el tamaño de los poros y cerrando la microestructura. Los resultados de los ensayos de análisis térmico diferencial también confirmarían esta actividad puzolánica del polvo de ladrillo a muy largo plazo, como sugerirían las menores áreas del pico de portlandita obtenidas para las series con polvo de ladrillo, comparadas con la de referencia.

Además, las menores intensidades de los picos de portlandita para los morteros con polvo de ladrillo obtenidas con difracción de rayos X, revelarían también esta actividad puzolánica a muy largo plazo. Esto también estaría en consonancia con los análisis químicos realizados con fluorescencia de rayos X, donde se observó una reducción del contenido de CaO en los morteros con polvo de ladrillo, así como con la mayor presencia de Al_2O_3 y SiO_2 en ellos, en comparación con la serie de referencia. Estos resultados serían concordantes con los publicados en otros trabajos [34–36], en los que se evaluó la posible actividad puzolánica del polvo de ladrillo a corto plazo, utilizando diferentes parámetros, como el índice de actividad puzolánica [34] y el índice de actividad resistente [34,35]. Por último, además de los beneficios de la actividad puzolánica del polvo de ladrillo en el desarrollo de la microestructura de los morteros, el efecto de relleno o filler de esta adición también puede contribuir al elevado refinamiento de los poros observado después 1500 días de maduración, tal como han sugerido otros autores [37].

En relación a los parámetros relacionados con la **durabilidad** de los morteros, como se comentó en el apartado anterior en el que se trató la adición del polvo de vidrio, es relevante obtener información sobre la difusión de los iones cloruro a muy largo plazo en los materiales base cemento, ya que este agresivo está directamente relacionado con el fenómeno de corrosión de las armaduras. Los morteros con polvo de ladrillo mostraron menores coeficientes de difusión de cloruros en estado estacionario que el mortero de referencia. Este resultado puede ser consecuencia de la microestructura más refinada en las probetas con polvo de ladrillo, producida por las reacciones puzolánicas de esta adición [34] y por su efecto de relleno o filler [37], explicados con anterioridad. El desplazamiento de los iones cloruros en la red porosa del material sería más complicado al ser mayor la proporción de poros de menor

tamaño, dando como resultado menores coeficientes de difusión, como se ha observado para los morteros de polvo de ladrillo.

Por otra parte, se han observado ligeras diferencias respecto al porcentaje de absorción tras inmersión a la edad de 1500 días entre los diferentes morteros estudiados. Este resultado sería coherente con los obtenidos para la porosidad total y para la capacidad C_1 de espectroscopía de impedancia. Estos parámetros revelaron la posible existencia de un volumen de poros y una fracción sólida total relativamente similares en las series de morteros analizadas en esta parte de la investigación. En lo que atañe a la deformación al final del período de tiempo estudiado, se observó una expansión para todos los morteros analizados. Del mismo modo que se indicó en los resultados del polvo de vidrio, esto puede deberse al almacenamiento de las probetas en condiciones óptimas de laboratorio, con una humedad relativamente muy elevada, lo que facilitaría la hidratación de los materiales y evitaría que se produjera el desarrollo de retracción. A pesar de ello, la adición de polvo de ladrillo produjo una expansión menor que la observada para las probetas de referencia, siendo este resultado acorde con los obtenidos por otros autores [38].

Por último, entre las principales **conclusiones** relacionadas con el estudio de los efectos a muy largo plazo de morteros que incorporan polvo de ladrillo, indicar que de acuerdo con los resultados obtenidos, la adición de un 10% y un 20% de polvo de ladrillo como reemplazo de un cemento tipo CEM I, mejoraría globalmente el comportamiento de los morteros al cabo de aproximadamente 4 años de edad, en comparación con el mortero de referencia, particularmente en lo que se refiere al desarrollo de la estructura porosa y a la difusión de iones cloruro. Además, la incorporación de esta adición no produciría efectos perjudiciales en relación con otras propiedades de los morteros, como el porcentaje de absorción de agua tras inmersión y la porosidad global.

3.4. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de cenizas volcánicas

En este apartado se muestran los aspectos más relevantes relacionados con los resultados obtenidos en relación al estudio de los efectos a muy largo plazo de la adición de ceniza volcánica procedente de la última erupción del volcán Calbuco en la microestructura y en algunos parámetros de durabilidad de morteros. Estos resultados se han presentado en el artículo *“Microstructure and Durability Performance of Mortars with Volcanic Powder from Calbuco Volcano (Chile) after 4 Hardening Years”* publicado en la revista *Materials* (capítulo 6 de la tesis). Se recuerda que estos resultados corresponden principalmente al tercer objetivo específico de la tesis doctoral.

En lo que atañe a la caracterización de la **microestructura**, con el ensayo de porosimetría de intrusión de mercurio se observó una porosidad total similar a muy largo plazo en todos los morteros estudiados en esta investigación sobre la adición de ceniza volcánica procedente del volcán Calbuco. Este resultado apuntaría a que todos los morteros tendrían una fracción de sólidos y un volumen global de poros similares, independientemente del ligante utilizado. En vista de ello, la incorporación de un 20% de ceniza volcánica en el mortero no supondría un aumento notable de la porosidad, respecto a las probetas de referencia, lo cual está en consonancia con otras investigaciones [39].

Por otro lado, las distribuciones de poros por tamaño obtenidas con porosimetría de mercurio a la edad de 1500 días, revelaron una mayor presencia de poros más finos en los morteros VP10 y VP20, especialmente de aquellos con tamaños inferiores a 10 nm, comparado con los morteros de referencia, lo que sugeriría un mayor refinamiento de la microestructura producido por la adición de ceniza volcánica. Además de esto, los resultados del porcentaje de mercurio retenido al final del ensayo de porosimetría corroborarían este mayor refinamiento de los poros en los morteros con ceniza volcánica. Se recuerda que este parámetro aporta datos sobre la

tortuosidad de la estructura porosa del material [12]. Por tanto, los mayores porcentajes de mercurio retenido obtenidos en la series VP10 y VP20 indicarían una mayor tortuosidad de su microestructura, lo cual estaría directamente relacionado con el porcentaje más elevado de poros más finos observado en estas series con ceniza. Los resultados de las distribuciones de poros por tamaño y del porcentaje de mercurio retenido también mostrarían que este refinamiento de la microestructura a muy largo plazo es mayor a medida que aumenta la proporción de clínker sustituido por ceniza volcánica.

El refinamiento de la microestructura producido por la adición de ceniza volcánica al cabo de 1500 días de maduración podría ser el resultado del desarrollo de sus reacciones puzolánicas. Los productos de estas reacciones serían nuevas fases sólidas, que progresivamente irían cerrando la red porosa de los morteros, aumentando de este modo la proporción de poros de menores diámetros. Esta actividad puzolánica de la ceniza volcánica procedente del volcán Calbuco también fue revelada a través de los ensayos de análisis térmico diferencial realizados a la edad aproximada de 4 años. Con esta técnica, se observaron menores áreas del pico de portlandita en la curva diferencial de la variación de masa respecto a la temperatura para las series con ceniza volcánica en comparación con la que no incluía esta adición.

En la Figura 3.15 se representan los espectros de difracción de rayos X obtenidos a 1500 días para las series de morteros estudiadas en esta parte de la tesis doctoral y en la Tabla 3.6 se muestra la composición química de estos morteros a esa misma edad, determinada mediante fluorescencia de rayos X.

Estos resultados no fueron incluidos en el artículo acerca de la influencia a muy largo plazo de la adición de la ceniza volcánica procedente de la última erupción del volcán Calbuco. Sin embargo, como se expuso en el epígrafe 3.3 de este capítulo, en el artículo con los resultados de la adición del polvo de ladrillo (capítulo 5 de la tesis) sí que se incluyeron resultados de difracción y fluorescencia de rayos X, porque uno de los revisores sugirió incorporar en el artículo análisis de los morteros con estas técnicas. En el caso del polvo de vidrio, según se indicó en el apartado 3.2 del presente capítulo, en su artículo correspondiente (capítulo 4 de la tesis), sí que se presentaron

resultados de difracción de rayos X a petición de otro revisor, y los resultados de fluorescencia, no incluidos en el artículo, se expusieron directamente en el mencionado apartado 3.2. En vista de ello, se decidió también realizar ensayos de difracción y fluorescencia de rayos X en los morteros con ceniza volcánica, para incluirlos en la tesis, aunque fuese con posterioridad a la aceptación del artículo con los resultados correspondientes a esta adición.

Respecto a los espectros de difracción de rayos X (Figura 3.15), los morteros con ceniza volcánica presentaron intensidades más bajas de los picos de la portlandita, lo cual indicaría una menor presencia de este compuesto, que sería consecuencia de su consumo a muy largo plazo en las reacciones puzolánicas desarrolladas por esta adición. Los resultados de los análisis químicos realizados mediante fluorescencia de rayos X (Tabla 3.6) mostraron al cabo de 1500 días una menor presencia de CaO y un mayor contenido de SiO₂ y Al₂O₃ en los morteros con ceniza volcánica, en comparación con las muestras de referencia. Esto sería compatible con lo observado mediante análisis térmico diferencial y difracción de rayos X, en lo que se refiere a la actividad puzolánica de la ceniza. Esta actividad puzolánica de las cenizas del volcán Calbuco estaría en consonancia con otras investigaciones [40,41], en las que se han analizado los efectos a corto plazo de otras adiciones procedentes de materiales volcánicos.

Los resultados de espectroscopía de impedancia mostraron coincidencias con los de porosimetría de intrusión de mercurio, anteriormente descritos. Por un lado, respecto al parámetro C₁ [12], se observaron escasas diferencias entre los valores de esta capacidad para los distintos morteros estudiados. Esto significaría que el volumen global de sólidos era muy similar tras 1500 días de maduración para las diferentes series estudiadas. Este resultado coincidiría con el obtenido para la porosidad, que también revelaba ligeras diferencias en el volumen total de poros, independientemente de la adición de polvo de ceniza volcánica. En ese caso, se puede indicar que la incorporación de ceniza volcánica produciría escasos efectos sobre la porosidad global de los morteros, mientras que traería consigo un aumento del refinamiento de su microestructura. Esto suele ser relativamente común en los materiales cementicios suplementarios con actividad puzolánica, como la ceniza

volante [26] y también se observó para el polvo de ladrillo y de vidrio estudiados en esta tesis doctoral, como se explicó en apartados previos de este capítulo.

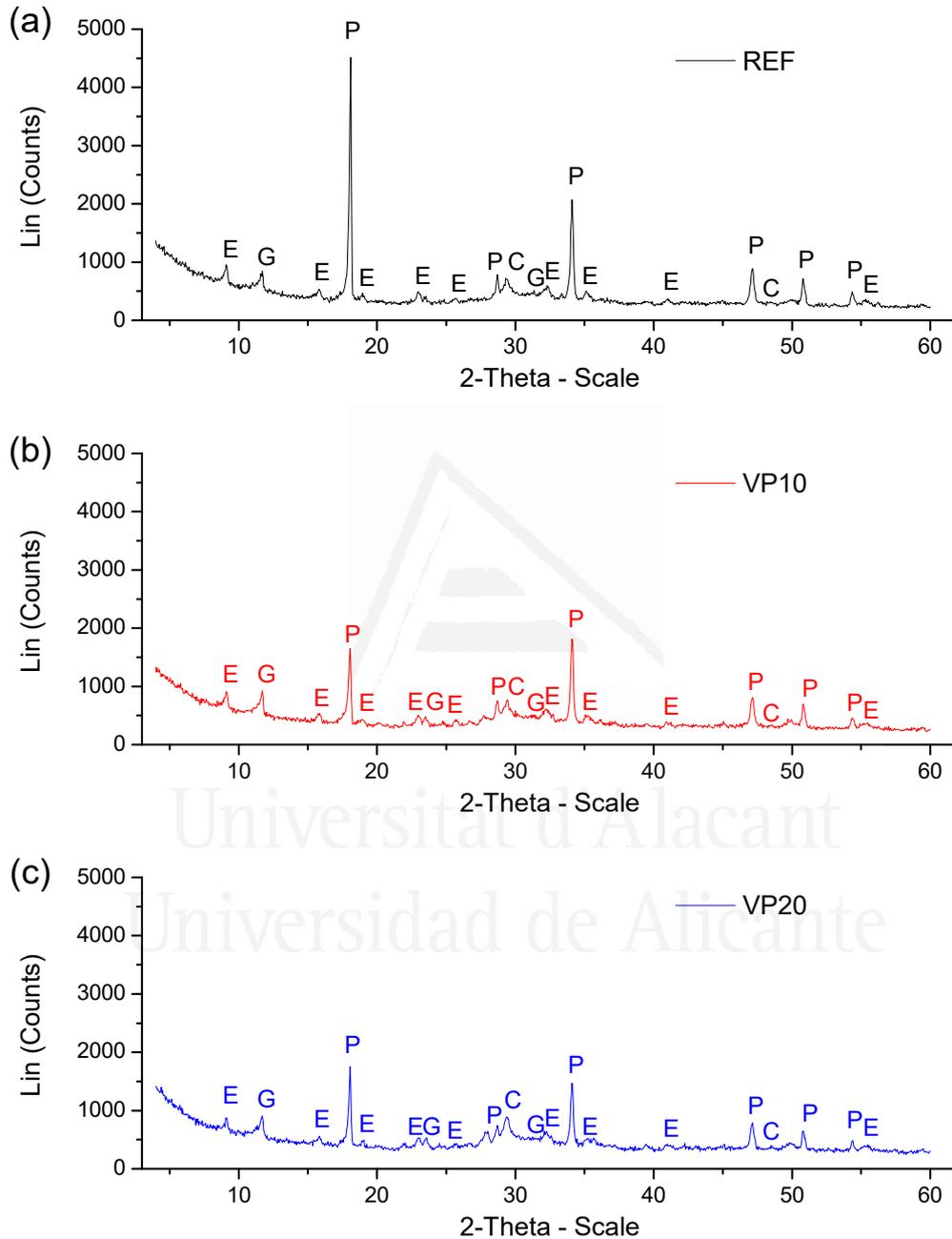


Figura 3.15. Espectros de difracción de rayos X obtenidos a 1500 días de edad para los siguientes morteros: **(a)** Serie REF; **(b)** Serie VP10; **(c)** Serie VP20. El significado de las letras en la figura es el siguiente: “P” Portlandita, “C” Calcita, “E” Etringita y “G” Yeso (del término en inglés “Gypsum”).

Tabla 3.6. Composición química de los morteros de las series REF, VP10 y VP20 después de 1500 días.

Composición	REF (%)	VP10 (%)	VP20 (%)
Na ₂ O	0,25	0,61	0,82
MgO	1,36	1,56	1,52
Al ₂ O ₃	4,66	5,19	6,08
SiO ₂	17,07	20,64	23,02
P ₂ O ₅	0,18	0,21	0,20
SO ₃	3,94	3,84	5,07
K ₂ O	0,91	1,30	1,13
CaO	68,28	62,73	57,72
TiO ₂	0,39	0,50	0,52
Fe ₂ O ₃	2,63	3,11	3,62
Otros componentes	< 0,33	< 0,31	< 0,31

En relación con la capacidad C_2 , relacionada con la superficie interna de los poros [10], este parámetro mostró valores más altos para las probetas de las series VP10 y VP20 a la edad estudiada que para el mortero de referencia, incrementándose a medida que aumentaba el porcentaje de ceniza volcánica en el material. Este resultado sugeriría que la superficie interna de los poros en las probetas con esta adición era mayor que en las de referencia, lo cual sería indicativo de que la adición de ceniza volcánica produciría un mayor refinamiento de la microestructura. Además, para probetas con similar porosidad y un refinamiento más elevado, la mayor presencia de poros más finos produciría también una mayor superficie global de poros, dando lugar a unos mayores valores de la capacidad C_2 , lo cual sería compatible con los resultados aquí obtenidos. Todo ello sería consecuencia del progreso de las reacciones puzolánicas de la ceniza [40,41], de acuerdo con lo observado mediante análisis térmico diferencial, difracción y fluorescencia de rayos X, y que también concordaría con los resultados de las distribuciones de poros por tamaño y del porcentaje de mercurio retenido, discutidos previamente.

Por último, las probetas con ceniza volcánica presentaron resistencias R_2 más altas que las de referencia, y los valores más altos de esta resistencia correspondieron a los morteros de la serie VP20. Esto indicaría una mayor presencia de poros de menor diámetro en los morteros con ceniza. Estos resultados coinciden también con los

descritos para la capacidad C_2 , las distribuciones de poros por tamaño y el porcentaje de mercurio retenido, revelando el refinamiento de la red porosa producido por esta adición.

En lo que respecta a los parámetros analizados que aportan información acerca la **durabilidad** de los morteros, es de destacar que el coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario a 1500 días presentó valores menores para las probetas de las series VP10 y VP20 que en la serie REF. Añadir que, al igual que ocurría con algunos parámetros empleados para caracterizar la microestructura, este coeficiente disminuía al aumentar el contenido de ceniza volcánica en los morteros. Este resultado sería coincidente con los obtenidos por otros autores a edades de endurecimiento tempranas [42]. Esto puede estar relacionado con el elevado refinamiento de la estructura porosa observado para las probetas de las series VP10 y VP20, que sería consecuencia del desarrollo de las reacciones puzolánicas de la ceniza volcánica [40,41] ya comentadas. Tal como se explicó para las otras dos adiciones estudiadas en tesis doctoral, la presencia de un porcentaje notable de poros de menor tamaño conllevaría una mayor dificultad para la difusión de los iones cloruro en los morteros, lo que conduciría a valores más bajos del coeficiente de difusión en estado estacionario. Este resultado sería de interés, ya que una gran parte de patologías por corrosión de armaduras en materiales base cemento están causadas por el ataque por cloruros y, como se ha expuesto anteriormente, la adición de ceniza volcánica como sustituto del clínker, mejora el comportamiento de los morteros a muy largo plazo en lo que se refiere a esta propiedad.

En lo que atañe al porcentaje de absorción de agua tras inmersión, en general, las diferencias entre los morteros estudiados fueron escasas, lo que estaría en consonancia con los resultados de la capacidad C_1 , así como con los de la porosidad total, indicando que el volumen global de poros en las series estudiadas era parecido, independientemente del ligante. Respecto a los resultados de la variación de longitud en los morteros analizados, se observó un aumento de longitud en todos ellos, lo que indicaría que en ellos se desarrolló una ligera expansión tras 1500 días de maduración. Según se expuso previamente para los morteros con polvo de vidrio y de ladrillo,

esto podría esperarse a causa de la exposición de las probetas a un ambiente óptimo con una humedad relativa del 100% durante el periodo de tiempo estudiado. A pesar de ello, es interesante remarcar que los morteros con ceniza volcánica mostraron una menor deformación que los de referencia.

Para terminar, teniendo en cuenta los resultados previamente discutidos, en relación a las principales **conclusiones** obtenidas en esta parte de la tesis doctoral, destacar que la incorporación de ceniza volcánica del volcán Calbuco en los morteros, con porcentajes de sustitución de cemento tipo CEM I del 10% y del 20% en peso, tendría efectos beneficiosos tras 1500 días de maduración, en términos de refinamiento de la red de poros y de la resistencia al ingreso de cloruros. Asimismo, esta adición no empeoraría notablemente otras propiedades, como la porosidad total y la absorción de agua por inmersión. Del mismo modo, añadir que estos resultados, a muy largo plazo son interesantes para evaluar la posible aplicación de ceniza volcánica proveniente del volcán Calbuco en materiales base cemento, al aportar datos experimentales a edades relativamente elevadas.

3.5. Resumen de la comparativa entre los efectos a muy largo plazo de las adiciones estudiadas

En este epígrafe se ha elaborado un resumen de la comparativa entre los resultados más relevantes obtenidos para cada una de las adiciones estudiadas. Esta comparativa constituye el capítulo 7 de la tesis, en la sección de trabajos no publicados.

Respecto a los resultados relacionados con la **microestructura**, la porosidad total y el parámetro de espectroscopía de impedancia capacidad C_1 eran relativamente similares en todas las series analizadas, con independencia del contenido de adición. Según se ha expuesto en los apartados previos de este capítulo, esto mostraría que no hay diferencias significativas en lo referente a la fracción sólida total y al volumen global de poros a muy largo plazo entre los diferentes morteros.

Por otra parte, todos los morteros que incorporaban alguna de las adiciones estudiadas en este trabajo presentaron un mayor refinamiento de la microestructura que los morteros de referencia, lo cual se debería a la actividad puzolánica de estas adiciones. Esto se observó en las distribuciones de poros por tamaño, en el porcentaje de mercurio retenido al finalizar el ensayo de porosimetría de intrusión de mercurio y en los parámetros de espectroscopía de impedancia capacidad C_2 y resistencia R_2 . Además, este refinamiento de la microestructura era mayor a medida que se aumentaba el porcentaje de adición como reemplazo de un cemento tipo CEM I, observándose que este incremento en el contenido de adición tendría un mayor efecto en la microestructura en los morteros con polvo de vidrio que en el resto.

Si se comparan entre sí las distribuciones de poros por tamaño para las distintas adiciones utilizadas, se obtuvo que el porcentaje de poros con diámetros inferiores a 100 nm era bastante similar para todos los morteros con adición, independientemente de cuál fuera ésta. Sin embargo, la proporción de poros con tamaños menores a 10 nm era notablemente mayor en los morteros con polvo de ladrillo para ambos porcentajes de sustitución estudiados. Esto se podría deber a la combinación del efecto de relleno o filler del polvo de ladrillo con su actividad puzolánica, dando lugar a un mayor refinamiento de la red porosa. Las distribuciones de poros por tamaño y los resultados del porcentaje de mercurio retenido, capacidad C_2 y resistencia R_2 coinciden en este punto.

Los morteros con ceniza del volcán Calbuco, para ambos porcentajes de reemplazo estudiados, presentaron un refinamiento de la estructura porosa ligeramente mayor que los contenían polvo de vidrio. Concretamente, esto se observó más claramente en las distribuciones de poros por tamaño y en la capacidad C_2 , mientras que las diferencias fueron menos notables en la resistencia R_2 de espectroscopía de impedancia.

En lo referente a la **durabilidad** y en particular al coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, todos los morteros con adiciones mejoraron al de referencia, mostrando un comportamiento muy adecuado, con valores relativamente bajos de este parámetro. Esto se relacionaría con la mayor proporción de poros más

finos causada por el desarrollo de las reacciones puzolánicas de las adiciones estudiadas. Además, este parámetro se redujo al incrementar el porcentaje de adición en la muestra, siendo esta reducción un poco más destacable en los morteros con ceniza volcánica.

El coeficiente de difusión de cloruros fue más bajo en las series con polvo de ladrillo que en el resto, lo cual sería coherente con los resultados de caracterización de la microestructura, estando este resultado directamente relacionado con la actividad puzolánica y el efecto de relleno o filler de esta adición. Respecto a los coeficientes de difusión a muy largo plazo de la series con ceniza volcánica y polvo de vidrio, este parámetro era menor en el caso de incorporar ceniza, aunque las diferencias entre ambas adiciones fueron relativamente pequeñas. Esto coincidiría con el refinamiento algo más elevado de la microestructura observado para los morteros con ceniza volcánica en comparación con los que incorporaban polvo de vidrio.

En lo que atañe a la absorción de agua tras inmersión, al cabo de 1500 días este parámetro era similar en todos los morteros. Esto revelaría que su volumen global de poros sería parecido y este resultado sería coherente con los obtenidos para la porosidad total y para la capacidad C_1 , parámetros en los cuales se detectaron escasa diferencias entre las series estudiadas, de acuerdo con lo expuesto al inicio de este apartado.

Como principales **conclusiones** de esta comparativa entre los efectos de las adiciones estudiadas, resulta de interés destacar el buen comportamiento en general mostrado a muy largo plazo por los morteros que incorporaban hasta un 20% de polvo de ladrillo, polvo de vidrio y ceniza procedente de la última erupción del volcán Calbuco como reemplazo de un cemento tipo CEM I, especialmente en lo que se refiere al refinamiento de la microestructura y a la resistencia al ingreso de cloruros, sin que se observara un empeoramiento notable de otros de los parámetros analizados en este trabajo. Según se ha explicado, estas mejoras al cabo de aproximadamente 4 años de maduración que ha conllevado el empleo de estas adiciones, estaban fundamentalmente ligadas a su actividad puzolánica. En vista de los resultados obtenidos para las tres adiciones estudiadas, es importante indicar que el polvo de

ladrillo parece ser la que trae consigo una mayor mejora de la red porosa y durabilidad de los morteros, lo cual se puede deber a la combinación de su actividad puzolánica con el efecto de relleno o filler que también produce esta adición.

3.6. Resumen de resultados, discusión y conclusiones de la investigación acerca del comportamiento de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones

En este apartado se incluye un resumen de los resultados más relevantes obtenidos en la investigación acerca del comportamiento de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones, como son la caliza, la escoria de alto horno, la ceniza volante y el polvo de vidrio. Este estudio de morteros ternarios constituye el capítulo 8 de la tesis, incluido en la sección de trabajos no publicados. Se recuerda que la finalidad de esta investigación prospectiva sobre cementos ternarios era complementar los objetivos específicos de la tesis doctoral acerca del estudio del comportamiento a muy largo plazo de las nuevas adiciones estudiadas.

En relación con la caracterización de la **microestructura**, de acuerdo con los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio, los morteros ternarios presentaron una mayor proporción de poros más finos que las probetas de referencia, lo cual sería indicativo de un mayor refinamiento de la microestructura en estos morteros ternarios. Esto se podría relacionar con la influencia de las adiciones incorporadas a estos morteros, en particular a los efectos de la actividad puzolánica del polvo de ladrillo [34,35], de la ceniza volante [43] y del polvo de vidrio [29,31], así como a la actividad hidráulica de la escoria de alto horno [17,44], lo que conllevaría la formación de fases sólidas adicionales que irían ocupando los poros, dando lugar al cierre de la microestructura. Por otra parte, el efecto de filler o relleno del polvo de ladrillo [37] y de la adición de caliza [45–47], también contribuiría a esta mejora en la estructura porosa observada en los morteros ternarios. Además, se ha observado un progresivo aumento con el tiempo del porcentaje de poros más finos en la mayoría

de los morteros, así como una reducción de la porosidad total, lo cual sería consecuencia del desarrollo progresivo de las mencionadas reacciones de hidratación y puzolánicas de las adiciones activas empleadas, además de la propia hidratación del clínker [17,48].

A corto plazo, los morteros que combinaban las adiciones de polvo de ladrillo y caliza (serie L-BP) mostraron un mayor refinamiento de la microestructura que el resto de morteros ternarios (series FA-BP, S-BP y GP-BP), lo que podría deberse a las posibles sinergias entre el efecto de relleno tanto de la caliza [45,49] como del polvo de ladrillo [37], combinado con la actividad puzolánica de esta última adición [34,35]. También podría haber contribuido a este resultado el posible efecto de las partículas de caliza como centros de nucleación [50], alrededor de las cuales se depositarían productos formados en las reacciones puzolánicas del polvo de ladrillo, facilitando su desarrollo inicial.

A edades mayores de maduración, la microestructura fue algo menos refinada en los morteros con polvo de ladrillo y caliza (serie L-BP) comparado con las otras mezclas ternarias analizadas, lo cual se podría explicar en base al carácter inerte de la caliza [49], careciendo de reactividad. En el caso de las adiciones activas combinadas con el polvo de ladrillo (escoria de alto horno, polvo de vidrio y cenizas volantes), el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas [26,29,31,32,43], anteriormente mencionadas, es lo que daría lugar a la mayor proporción de poros más finos a largo plazo, a lo que también podrían influir las posibles sinergias de combinar el polvo de ladrillo con estas adiciones activas [51].

Por otro lado, es de destacar que la incorporación en las mezclas ternarias de otras adiciones con actividad puzolánica, como son la ceniza volante y el polvo de vidrio, en combinación con el polvo de ladrillo (series FA-BP y GP-BP), no produjo una reducción notable de la porosidad total, en comparación con los morteros de referencia sin adiciones, lo cual estaría de acuerdo con lo reportado en otros trabajos [26,52]. No obstante, el mortero que incorporaba escoria de alto horno y polvo de ladrillo (serie S-BP) alcanzó a los 250 días valores de porosidad total similares a los de las probetas de referencia. Esto podría relacionarse en base a la actividad hidráulica de

la escoria, que tendría un efecto más notable en la reducción de la porosidad, estando también en consonancia con los resultados publicados por otros autores [17,26].

En lo que atañe a la resistividad eléctrica, se observó en general una tendencia creciente con la edad de este parámetro en los morteros analizados, lo cual sería indicativo de un progresivo refinamiento de la red porosa con el tiempo [53]. Este resultado sería coherente con los obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio, previamente descritos, y en particular con las distribuciones de poros por tamaño, siendo consecuencia del desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas [34,43,54], según se ha explicado. A tiempos de maduración muy tempranos, las probetas de referencia presentaron valores de la resistividad más elevados que los morteros ternarios, lo que se podría justificar en base al retraso en el desarrollo de reacciones puzolánicas de las adiciones activas [26,29,31,32,43]. No obstante, en torno a la edad de 15 días, las series ternarias mostraban ya una mayor resistividad eléctrica que los morteros de referencia, lo cual estaría de acuerdo con la mayor proporción de poros más finos en su estructura porosa, observada en las distribuciones de poros por tamaños.

A largo plazo, la evolución de la resistividad eléctrica en los morteros ternarios se vio influenciada por los efectos de las diferentes adiciones incluidas en cada uno de ellos. Por una parte, el incremento de este parámetro se ralentizó más pronto en el mortero que incorporaba la adición de caliza (serie L-BP), lo cual estaría relacionado con la carencia de actividad de esta adición [45–47], limitando a edades elevadas los posibles efectos sinérgicos de su combinación con el polvo de ladrillo. En el caso de las mezclas que incluían dos adiciones activas, los efectos beneficiosos en la microestructura fueron más notables a edades más tardías, como sugieren los mayores valores de resistividad observados para las series S-BP, FA-BP y GP-BP, lo cual estaría en consonancia con el mayor refinamiento de su red porosa a 250 días.

Respecto a los resultados del análisis térmico diferencial, se observó un incremento con el tiempo del área del pico de la portlandita en los morteros de referencia, lo que se explicaría en relación al desarrollo de la hidratación del clínker. Por el contrario, en las series ternarias, se produjo una reducción con la edad de este

parámetro, lo cual sería indicativo del consumo de portlandita a lo largo del desarrollo de las reacciones puzolánicas de las adiciones activas utilizadas en estos morteros. Estos resultados serían coherentes con los obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio, así como con la evolución de la resistividad eléctrica.

En lo referente a las **propiedades** estudiadas, las resistencias a compresión y a flexión aumentaron con el tiempo para la mayoría de los morteros estudiados, lo cual se podría relacionar con el desarrollo de la hidratación del clínker y de la escoria, así como con las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes, del polvo de ladrillo y del polvo de vidrio, estando en consonancia con los resultados obtenidos en la caracterización de la microestructura. Al respecto, resulta de interés destacar que la resistencia a compresión a largo plazo de los morteros ternarios con dos adiciones activas (series S-BP, FA-BP y GP-BP) apenas difería de la observada para las probetas de referencia.

La velocidad de impulsos ultrasónicos mostró una tendencia creciente con la edad para todos los morteros estudiados, lo sería concordante con el aumento de las resistencias mecánicas entre 28 y 250 días y con el progresivo refinamiento de la microestructura, previamente expuestos. En general, las diferencias globales en este parámetro no fueron elevadas entre los morteros analizados. A edades mayores, la velocidad de impulsos ultrasónicos mostró valores más elevados para las probetas con ceniza volante (serie FA-BP), mientras que los valores más bajos se observaron en el mortero con caliza (serie L-BP), mostrando el resto de morteros una velocidad de impulsos ultrasónicos muy parecida, lo cual estaría en consonancia con la similar resistencia a compresión observada a 250 días. La menor velocidad de impulsos ultrasónicos que mostraba la serie L-BP a esa edad coincidiría con su menor resistencia a compresión y se podría relacionar con la influencia de la adición de caliza, explicada con anterioridad.

En base a los resultados obtenidos, entre las principales **conclusiones** de esta parte del trabajo en la cual se ha estudiado el comportamiento de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones, destacar en primer lugar que los morteros analizados mostraron en general

un progresivo refinamiento de la microestructura con el tiempo. Este refinamiento estaría causado principalmente por el desarrollo de la hidratación de la escoria y del clínker, y por las reacciones puzolánicas del polvo de ladrillo, las cenizas volantes y el polvo de vidrio, de acuerdo con los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio, resistividad eléctrica y análisis térmico diferencial. Esto además conllevó un aumento con la edad de las resistencias mecánicas y de la velocidad de impulsos ultrasónicos en los morteros.

En el caso particular de los morteros elaborados con mezclas ternarias, su microestructura fue en general más refinada que en los de referencia, probablemente debido a las reacciones hidráulicas y puzolánicas que son capaces de desarrollar las adiciones activas utilizadas, así como al efecto de filler o relleno aportado por la caliza y el polvo de ladrillo. No obstante, si se comparan los morteros ternarios, se observó que aquellos en los que se combinaron dos adiciones activas (polvo de ladrillo con escoria de alto horno, ceniza volante y polvo de vidrio, respectivamente) mostraron a largo plazo una mayor proporción de poros de menores tamaños y una mayor resistividad eléctrica, además de una resistencia a compresión y una velocidad de impulsos ultrasónicos relativamente similares o incluso superiores a las observadas en el mortero de referencia.

3.7. Referencias

1. Letelier, V.; Henríquez-Jara, B.I.; Manosalva, M.; Parodi, C.; Ortega, J.M. Use of Waste Glass as A Replacement for Raw Materials in Mortars with a Lower Environmental Impact. *Energies* **2019**, *12*, 1974, doi:10.3390/en12101974.
2. Letelier, V.; Ortega, J.M.; Muñoz, P.; Tarela, E.; Moriconi, G. Influence of Waste Brick Powder in the Mechanical Properties of Recycled Aggregate Concrete. *Sustain.* **2018**, *10*, 1037, doi:10.3390/su10041037.
3. Letelier, V.; Ortega, J.M.; Tarela, E.; Muñoz, P.; Henríquez-Jara, B.I.; Moriconi, G. Mechanical Performance of Eco-Friendly Concretes with Volcanic Powder and Recycled Concrete Aggregates. *Sustain.* **2018**, *10*, 3036, doi:

- 10.3390/su10093036.
4. Romero, J.E.; Morgavi, D.; Arzilli, F.; Daga, R.; Caselli, A.; Reckziegel, F.; Viramonte, J.; Díaz-Alvarado, J.; Polacci, M.; Burton, M.; et al. Eruption dynamics of the 22-23 April 2015 Calbuco Volcano (Southern Chile): Analyses of tephra fall deposits. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2016**, *317*, 15–29, doi:10.1016/j.jvolgeores.2016.02.027.
 5. Reckziegel, F.; Bustos, E.; Mingari, L.; Báez, W.; Villarosa, G.; Folch, A.; Collini, E.; Viramonte, J.; Romero, J.; Osoro, S. Forecasting volcanic ash dispersal and coeval resuspension during the April–May 2015 Calbuco eruption. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2016**, *321*, 44–57, doi:10.1016/j.jvolgeores.2016.04.033.
 6. AENOR UNE-EN 197-1:2011. *Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2011.
 7. AENOR UNE-EN 196-1:2005. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2005.
 8. Ouellet, S.; Bussière, B.; Aubertin, M.; Benzaazoua, M. Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results. *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 1654–1665, doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.016.
 9. Horpibulsuk, S.; Rachan, R.; Chinkulkijniwat, A.; Raksachon, Y.; Suddeepong, A. Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations. *Constr. Build. Mater.* **2010**, *24*, 2011–2021, doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.03.011.
 10. Cabeza, M.; Keddam, M.; Nóvoa, X.R.; Sánchez, I.; Takenouti, H. Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1831–1841, doi:10.1016/j.electacta.2005.02.125.
 11. Ho, L.S.; Nakarai, K.; Duc, M.; Kouby, A.L.; Maachi, A.; Sasaki, T. Analysis of strength development in cement-treated soils under different curing conditions through microstructural and chemical investigations. *Constr. Build. Mater.* **2018**,

- 166, 634–646, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.01.112.
12. Cabeza, M.; Merino, P.; Miranda, A.; Nóvoa, X.R.; Sanchez, I. Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 881–891, doi:10.1016/S0008-8846(02)00720-2.
 13. Tang, S.W.; Cai, X.H.; He, Z.; Zhou, W.; Shao, H.Y.; Li, Z.J.; Wu, T.; Chen, E. The review of pore structure evaluation in cementitious materials by electrical methods. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *117*, 273–284, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.037.
 14. Ortega, J.M.; Letelier, V.; Solas, C.; Miró, M.; Moriconi, G.; Climent, M.Á.; Sánchez, I. Influence of Waste Glass Powder Addition on the Pore Structure and Service Properties of Cement Mortars. *Sustain.* **2018**, *10*, 842, doi:10.3390/su10030842.
 15. Tremiño, R.M.; Real-Herraiz, T.; Letelier, V.; Ortega, J.M. Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *306*, doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.124839.
 16. Pastor, J.L.; Ortega, J.M.; Flor, M.; López, M.P.; Sánchez, I.; Climent, M.A. Microstructure and durability of fly ash cement grouts for micropiles. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *117*, 47–57, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.154.
 17. Ortega, J.M.; Sánchez, I.; Climent, M.A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC and slag cement mortars. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **2015**, *15*, 569–583, doi:10.1016/j.acme.2014.06.002.
 18. Cabeza, M.; Merino, P.J.M.; Nóvoa, X.R.; Sánchez, I. Electrical effects generated by mechanical loading of hardened Portland cement paste. *Cem. Concr. Compos.* **2003**, *25*, 351–356.
 19. ASTM C642 - 06. *Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete*; ASTM International: West Conshohocken, USA, 2006.
 20. ASTM C1202 - 12. *Standard Test Method for Electrical Indication of Concretes Ability to Resist Chloride Ion Penetration*; ASTM International: West

- Conshohocken, USA, 2012.
21. Ortega, J.M.; Sánchez, I.; Climent, M.Á. Durability related transport properties of OPC and slag cement mortars hardened under different environmental conditions. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *27*, 176–183, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.07.064
 22. Andrade, C.; Alonso, C.; Arteaga, A.; Tanner, P. Methodology based on the electrical resistivity for the calculation of reinforcement service life. In *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, supplementary papers.*; Malhotra, V. M., Ed.; American Concrete Institute: Barcelona, España, 2000; pp. 899–915.
 23. ASTM C596 - 01. *Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement*; ASTM International: West Conshohocken, USA, 2001.
 24. AENOR UNE 83988-2:2014. *Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2014.
 25. AENOR UNE-EN 12504-4:2006. *Ensayos de hormigón en estructuras. Parte 4: Determinación de la velocidad de los impulsos ultrasónicos*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2006.
 26. Bijen, J. Benefits of slag and fly ash. *Constr. Build. Mater.* **1996**, *10*, 309–314, doi:10.1016/0950-0618(95)00014-3.
 27. Khmiri, A.; Chaabouni, M.; Samet, B. Chemical behaviour of ground waste glass when used as partial cement replacement in mortars. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *44*, 74–80, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.02.040.
 28. Kim, J.; Yi, C.; Zi, G. Waste glass sludge as a partial cement replacement in mortar. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *75*, 242–246, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.007.
 29. Matos, A.M.; Sousa-Coutinho, J. Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *36*, 205–215,

- doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027.
30. Letelier, V.; Tarela, E.; Osses, R.; Cárdenas, J.P.; Moriconi, G. Mechanical properties of concrete with recycled aggregates and waste glass. *Struct. Concr.* **2016**, *18*, 40-53, doi:10.1002/suco.201500143.
 31. Kamali, M.; Ghahremaninezhad, A. An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *112*, 915–924, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.085.
 32. Kamali, M.; Ghahremaninezhad, A. Effect of glass powders on the mechanical and durability properties of cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *98*, 407–416, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.06.010.
 33. Lu, J.-X.; Zhan, B.-J.; Duan, Z.-H.; Poon, C.S. Improving the performance of architectural mortar containing 100% recycled glass aggregates by using SCMs. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *153*, 975–985, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.118.
 34. Navrátilová, E.; Rovnaníková, P. Pozzolan properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *120*, 530–539, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062.
 35. Pereira-de-Oliveira, L.A.; Castro-Gomes, J.P.; Santos, P.M.S. The potential pozzolan activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *31*, 197–203, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110.
 36. Naceri, A.; Hamina, M.C. Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar. *Waste Manag.* **2009**, *29*, 2378–2384, doi:10.1016/j.wasman.2009.03.026.
 37. Schackow, A.; Stringari, D.; Senff, L.; Correia, S.L.; Segadães, A.M. Influence of fired clay brick waste additions on the durability of mortars. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *62*, 82–89, doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.04.019.
 38. Sujjavanich, S.; Meesak, T.; Chaysuwan, D. Effect of Clay Brick Powder on ASR Expansion Control of Rhyolite Mortar Bar. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *931–932*, 441–445, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.931-932.441.

39. Kupwade-Patil, K.; Palkovic, S.D.; Bumajdad, A.; Soriano, C.; Büyüköztürk, O. Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement: Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *158*, 574–590, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.165.
40. Kupwade-Patil, K.; Al-Aibani, A.F.; Abdulsalam, M.F.; Mao, C.; Bumajdad, A.; Palkovic, S.D.; Büyüköztürk, O. Microstructure of cement paste with natural pozzolanic volcanic ash and Portland cement at different stages of curing. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *113*, 423–441, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.084.
41. Siddique, R. Properties of concrete made with volcanic ash. *Resour. Conserv. Recycl.* **2012**, *66*, 40–44, doi:10.1016/j.resconrec.2012.06.010.
42. Hossain, K.M.A. Blended cement using volcanic ash and pumice. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 1601–1605, doi:10.1016/S0008-8846(03)00127-3.
43. Wang, A.; Zhang, C.; Sun, W. Fly ash effects. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 2057–2060, doi:10.1016/j.cemconres.2003.03.001.
44. Bouikni, A.; Swamy, R.N.; Bali, A. Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 2836–2845, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.040.
45. Dhandapani, Y.; Santhanam, M.; Kaladharan, G.; Ramanathan, S. Towards ternary binders involving limestone additions — A review. *Cem. Concr. Res.* **2021**, *143*, 106396, doi:10.1016/j.cemconres.2021.106396.
46. Hadji, T.; Guettala, S.; Quéneudec, M. Mix design of high performance concrete with different mineral additions. *World J. Eng.* **2021**, *18*, 767–779, doi:10.1108/WJE-12-2020-0650.
47. Marchetti, G.; Irassar, E.; Rahhal, V. Effects of packing density and water film thickness on fresh and hardened properties of ternary cement pastes. *Adv. Cem. Res.* **2019**, *32*, 1–33, doi:10.1680/jadcr.18.00133.
48. Escalante-García, J.I.; Sharp, J.H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: Part II, blended cements. *Cem. Concr.*

- Res.* **1998**, *28*, 1245–1257, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00107-0.
49. Meddah, S.; Limbachiya, M.; Dhir, R. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 193–205, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012.
50. Mounanga, P.; Khokhar, M.I.A.; Hachem, R.; Loukili, A. Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler. *Mater. Struct.* **2011**, *44*, 437–453, doi:10.1617/s11527-010-9637-1.
51. Vieira, T.; Alves, A.; de Brito, J.; Correia, J.R.; Silva, R. V. Durability-related performance of concrete containing fine recycled aggregates from crushed bricks and sanitary ware. *Mater. Des.* **2016**, *90*, 767–776, doi:10.1016/j.matdes.2015.11.023.
52. Tremiño, R.M.; Real-Herraiz, T.; Letelier, V.; Branco, F.G.; Ortega, J.M. Effects after 1500 Hardening Days on the Microstructure and Durability-Related Parameters of Mortars Produced by the Incorporation of Waste Glass Powder as a Clinker Replacement. *Sustain.* **2021**, *13*, 3979, doi:10.3390/su13073979.
53. de Grazia, M.T.; Deda, H.; Sanchez, L.F.M. The influence of the binder type and aggregate nature on the electrical resistivity of conventional concrete. *J. Build. Eng.* **2021**, *43*, 102540, doi:10.1016/j.jobe.2021.102540.
54. Aliabdo, A.A.; Abd Elmoaty, A.E.M.; Aboshama, A.Y. Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *124*, 866–877, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.08.016.



Sección Segunda

Trabajos publicados



4

***Artículo primero: “Effects after
1500 hardening days on the
microstructure and durability-
related parameters of mortars
produced by the incorporation of
waste glass powder as a clinker
replacement”***

Este cuarto capítulo de la tesis doctoral incluye el primer artículo del compendio de publicaciones. Se recuerda que este artículo se corresponde con el primer objetivo específico de la tesis doctoral, y en él se incluyen los resultados correspondientes a la caracterización de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con polvo de vidrio a muy largo plazo.

La referencia completa de artículo es la siguiente: R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, F.G. Branco, J.M. Ortega, *Effects after 1500 hardening days on the microstructure and durability-related parameters of mortars produced by the incorporation of waste glass powder as a clinker replacement*, Sustainability 13 (2021), artículo número 3979, ISSN 2071-1050, <https://doi.org/10.3390/su13073979>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Effects after 1500 hardening days on the microstructure and durability-related parameters of mortars produced by the incorporation of waste glass powder as a clinker replacement

Referencia

R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, F.G. Branco, J.M. Ortega, *Effects after 1500 hardening days on the microstructure and durability-related parameters of mortars produced by the incorporation of waste glass powder as a clinker replacement*, Sustainability 13 (2021), artículo número 3979, ISSN 2071-1050.

Abstract / Resumen:

One of the ways of lessening the CO₂ emissions of cement industry consists of replacing clinkers with supplementary cementitious materials. The required service life of real construction elements is long, so it is useful to characterize the performance of these materials in the very long term. Here, the influence of incorporating waste glass powder as a supplementary cementitious material, regarding the microstructure and durability of mortars after 1500 hardening days (approximately 4 years), compared with reference mortars without additions, was studied. The percentages of clinker replacement by glass powder were 10% and 20%. The microstructure was studied using impedance spectroscopy and mercury intrusion porosimetry. Differential thermal and X-ray diffraction analyses were performed for assessing the pozzolanic activity of glass powder at the end of the time period studied. Water absorption after immersion, the steady-state diffusion coefficient, and length change were also determined. In view of the results obtained, the microstructure of mortars that incorporated waste glass powder was more refined compared with the reference specimens. The global solid fraction and pores volume were very similar for all of the studied series. The addition

of waste glass powder reduced the chloride diffusion coefficient of the mortars, without worsening their behavior regarding water absorption after immersion.

DOI

<https://doi.org/10.3390/su13073979>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



5

Artículo segundo:
***“Four-years influence of waste
brick powder addition in the pore
structure and several durability-
related parameters of cement-
based mortars”***

Este quinto capítulo de la tesis doctoral incluye el segundo artículo del compendio de publicaciones. Se recuerda que este artículo se corresponde con el segundo objetivo específico de la tesis doctoral, y en él se recogen los resultados del estudio a muy largo plazo de la estructura porosa y durabilidad de morteros que incorporan polvo de ladrillo.

La referencia completa de artículo es la siguiente: R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega, *Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars*, *Construction and Building Materials* 306 (2021), artículo número 124839, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124839>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars

Referencia

R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega, *Four-years influence of waste brick powder addition in the pore structure and several durability-related parameters of cement-based mortars*, Construction and Building Materials 306 (2021), artículo número 124839, ISSN 0950-0618.

Abstract / Resumen:

The service life of real construction elements is usually long, so the study of the behavior of cement-based materials with new pozzolanic additions in the very long term, after several hardening years, could be interesting. Here, the influence of using waste brick powder as 10% and 20% clinker substitution in microstructure and several durability-related parameters of mortars after 1500 hardening days (approximately 4 years) has been studied. According to the results obtained, the incorporation of brick powder overall improved the performance of mortars after 4 years, compared to reference mortars without addition, especially regarding the pore structure and chloride diffusion.

DOI

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124839>



6

Artículo tercero:
***“Microstructure and durability
performance of mortars with
volcanic powder from Calbuco
Volcano (Chile) after 4 hardening
years”***

Este sexto capítulo de la tesis doctoral incluye el tercer artículo del compendio de publicaciones. Se recuerda que en este artículo se han publicado los resultados relacionados con el tercer objetivo específico de la tesis doctoral, que consistía en el análisis de la influencia al cabo de un tiempo muy elevado de maduración de la adición de ceniza volcánica en la microestructura y propiedades de durabilidad de morteros de cemento.

La referencia completa de artículo es la siguiente: R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega, *Microstructure and durability performance of mortars with volcanic powder from Calbuco volcano (Chile) after 4 hardening years*, *Materials* 14 (2021), artículo número 1741, ISSN 1996-1944, <https://doi.org/10.3390/ma14071751>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Microstructure and durability performance of mortars with volcanic powder from Calbuco volcano (Chile) after 4 hardening years

Referencia

R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega, *Microstructure and durability performance of mortars with volcanic powder from Calbuco volcano (Chile) after 4 hardening years*, Materials 14 (2021), artículo número 1741, ISSN 1996-1944.

Abstract / Resumen:

One of the most popular ways to lessen the impact of the cement industry on the environment consists of substituting clinker by additions. The service life required for real construction elements is generally long, so it would be interesting to obtain information about the effects of new additions after a hardening period of several years. Analyzed here are the effects of the incorporation of volcanic ashes, coming from Calbuco volcano's last eruption (Chile), as clinker replacement, in the durability and pore structure of mortars, after approximately 4 hardening years (1500 days), in comparison with reference specimens without additions. The substitution percentages of clinker by volcanic powder studied were 10% and 20%. The microstructure was characterized with mercury intrusion porosimetry and impedance spectroscopy. In order to evaluate the pozzolanic activity of the volcanic powder after 1500 days, differential thermal analyses were performed. Water absorption after immersion, steady-state diffusion coefficient and length change were also studied. In accordance with the results obtained, the 10% and 20% substitution of clinker by volcanic powder from the Calbuco volcano showed beneficial effects in the mortars after 4 years, especially regarding the microstructure and chloride diffusion, without noticeable influence in their water absorption.

DOI

<https://doi.org/10.3390/ma14071751>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Sección Tercera

Trabajos no publicados



7

**Comparativa entre los efectos a
muy largo plazo de las adiciones
estudiadas**

En este capítulo se incluye una comparativa entre los resultados obtenidos para las tres adiciones estudiadas en esta tesis doctoral, lo que puede resultar de interés para analizar las posibles diferencias de comportamiento entre ellas. Como en los capítulos anteriores ya se han expuesto y discutido en profundidad de forma individual para cada adición los resultados de todos los ensayos realizados, en este capítulo, con el fin de facilitar la claridad de la exposición, únicamente se hará hincapié en aquellos resultados más relevantes, en los que se pueda observar más claramente las diferencias entre los efectos de cada una de ellas.

Por último, a la hora de exponer la comparativa de los resultados obtenidos se ha mantenido la designación de los morteros establecida en los artículos publicados que se han incluido en los tres capítulos anteriores. En ese caso, los morteros con polvo de ladrillo se designan como BP10 y BP20, los morteros con polvo de vidrio se denominan GP10 y GP20 y finalmente los que contienen ceniza volcánica se han nombrado como VP10 y VP20.

7.1. Comparativa entre los efectos en la microestructura de las diferentes adiciones estudiadas

Respecto a la caracterización de la microestructura, en este apartado se van a comparar los resultados de porosidad total, distribución de poros por tamaños y porcentaje de mercurio retenido, obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Por otra parte, también se compararán los resultados de las capacidades C_1 y C_2 y de la resistencia R_2 , determinadas a través de la técnica de espectroscopía de impedancia, para los diferentes morteros que incorporan las adiciones estudiadas.

En primer lugar, respecto a la porosidad total, los resultados de este parámetro obtenidos a 1500 días de maduración para todos los morteros estudiados se recopilan en la Figura 7.1. Como se puede observar en ella, este parámetro era muy similar en todas las series analizadas, independientemente de la adición utilizada. En el caso de los morteros que incorporaban un 10% de adición (series BP10, GP10 y VP10), la porosidad total era ligeramente más elevada en las muestras con polvo de vidrio,

aunque ninguno de ellos superaba a la porosidad observada para el mortero de referencia.

Para los morteros con un 20% de adición (series BP20, GP20 y VP20), este parámetro era por lo general escasamente superior al obtenido para las probetas de referencia, y nuevamente el mortero que contiene polvo de vidrio mostró una porosidad total algo mayor que el resto. A pesar de ello, estas pequeñas diferencias en este parámetro entre los morteros estudiados no tienen gran relevancia. Según se explicó en los capítulos previos, en los que se discutieron los resultados de cada adición de forma independiente, el hecho de que la incorporación de materiales cementicios suplementarios no produzca una reducción notable de la porosidad total en morteros y hormigones es relativamente común, destacando que es algo que ocurre para una adición tan ampliamente utilizada como es la ceniza volante [1].

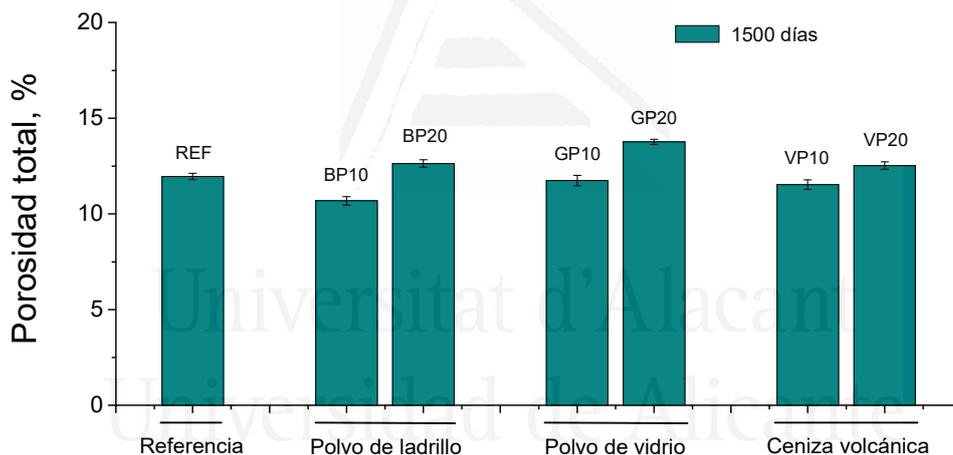


Figura 7.1. Resultados de porosidad total de los morteros analizados.

En lo referente a las distribuciones de poros por tamaño a muy largo plazo, éstas se muestran en la Figura 7.2. De acuerdo con estas distribuciones, todos los morteros que incorporaban alguna de las adiciones estudiadas en este trabajo presentaron un mayor refinamiento de la microestructura, es decir, una mayor proporción de poros más finos que los morteros de referencia, tal como se expuso al analizar por separado la influencia de cada una de las adiciones en la red porosa de los morteros. Entre los diferentes rangos de tamaños de poro estudiados, es de destacar

la presencia en los morteros con adiciones de una proporción relativamente elevada de poros con diámetros inferiores a 10 nm, tal como se puede observar en la Figura 7.2. Según se explicó en capítulos anteriores de la tesis doctoral, esta red porosa más refinada producida por las adiciones de polvo de ladrillo, polvo de vidrio y ceniza del volcán Calbuco al cabo de 1500 días, se debería principalmente a su actividad puzolánica [2–8], cuyos productos irían progresivamente cerrando la microestructura, incrementando la presencia de poros más finos.

Del mismo modo, como también se comentó previamente al tratar de forma independiente los resultados de cada adición, para todas ellas el refinamiento de la microestructura era mayor a medida que se aumentaba el porcentaje de adición como reemplazo del cemento tipo CEM I. No obstante, parece que el incremento en el contenido de adición tendría un mayor efecto en el refinamiento de la microestructura en los morteros con polvo de vidrio, que en aquellos que incorporan polvo de ladrillo y ceniza volcánica.

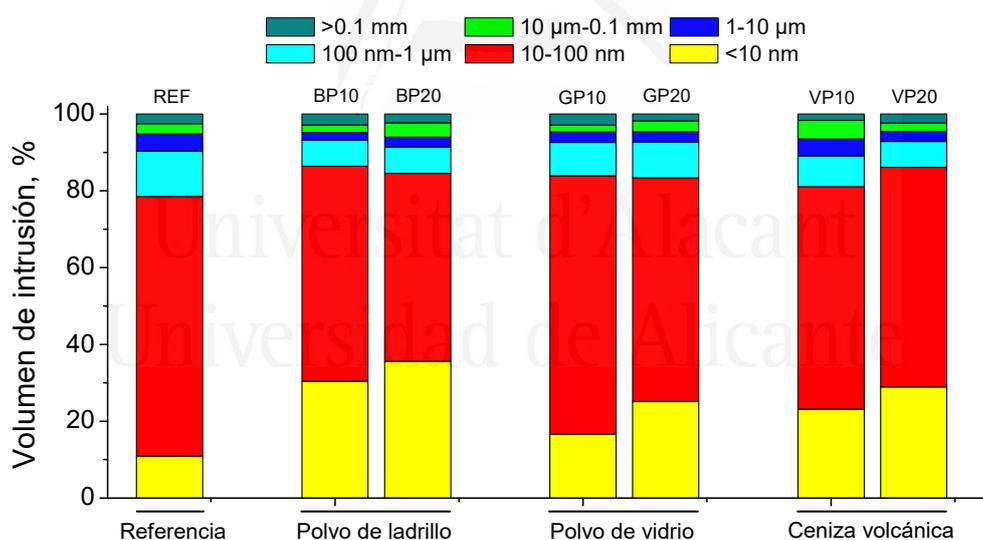


Figura 7.2. Distribuciones de poros por tamaño de los morteros estudiados.

Si se comparan entre sí las distribuciones de poros por tamaño para las distintas adiciones utilizadas (Figura 7.2), se puede observar que el porcentaje de poros con diámetros inferiores a 100 nm (rangos <10 nm y 10-100 nm) es bastante similar para todos los morteros con adición, independientemente de cuál sea ésta. No obstante, la proporción de poros con tamaños menores a 10 nm era notablemente

mayor en los morteros con polvo de ladrillo para ambos porcentajes de sustitución estudiados, por lo que se podría indicar que éstos mostraron un mayor refinamiento de la microestructura que los que contenían polvo de vidrio y ceniza volcánica. Esto se podría deber al efecto de relleno o filler del polvo de ladrillo reportado por varios autores [9], de acuerdo con lo explicado al analizar los resultados de esta adición, que junto con su actividad puzolánica, daría lugar a un mayor cierre de la red porosa. Además, en relación con ello, es de destacar que el mortero con un 10% de polvo de ladrillo (serie BP10) presentaba un mayor porcentaje de poros inferiores a 10 nm que aquellos con un 20% de polvo de vidrio (serie GP20) y de ceniza volcánica (serie VP20). Por otra parte, respecto a los morteros con polvo de vidrio y ceniza volcánica, para ambos porcentajes de reemplazo estudiados, se observa un refinamiento de la estructura porosa ligeramente mayor cuando se emplea ceniza volcánica.

Los resultados del porcentaje de mercurio retenido al finalizar del ensayo de porosimetría a la edad de 1500 días para todas las series estudiadas se recogen en la Figura 7.3.

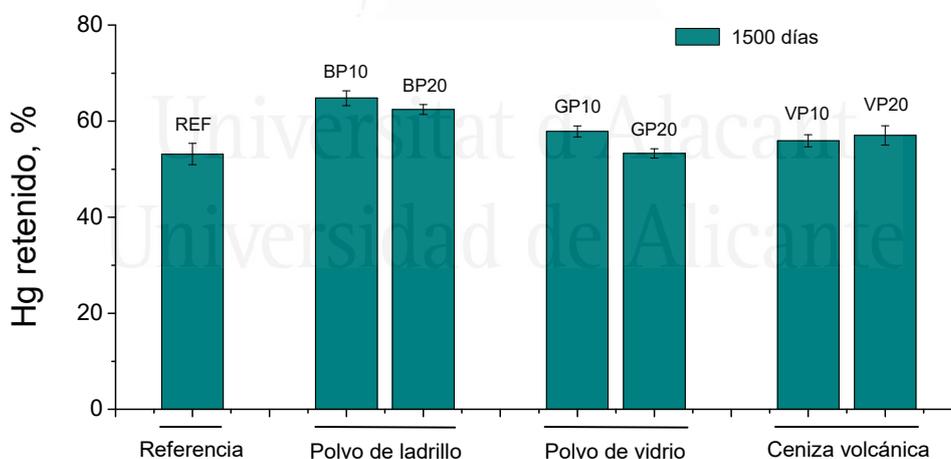


Figura 7.3. Resultados del porcentaje de mercurio retenido al finalizar el ensayo de porosimetría de mercurio.

Por lo general, los morteros con adiciones presentaron valores más altos de este parámetro que la serie de referencia. Esto indicaría que la tortuosidad de su red porosa sería mayor [10], lo cual sería indicativo de un mayor refinamiento. Este

resultado sería coherente con lo expuesto previamente al comparar las distribuciones de poros por tamaño de los morteros analizados, y que se relacionaba con el desarrollo de las reacciones puzolánicas de las adiciones empleadas [2–8].

Igualmente, en la Figura 7.3 se puede observar que en los morteros con polvo de ladrillo (series BP10 y BP20), el porcentaje de mercurio retenido era más elevado que en las series con polvo de vidrio y ceniza volcánica. Esto también coincidiría con el mayor porcentaje de poros más finos que revelaban las distribuciones de poros por tamaño, justificado en base a la combinación de la actividad puzolánica [5,6] y del efecto filler del polvo de ladrillo [9].

En relación a los parámetros obtenidos mediante espectroscopía de impedancia, los resultados de la capacidad C_1 a la edad estudiada se recopilan en Figura 7.4.

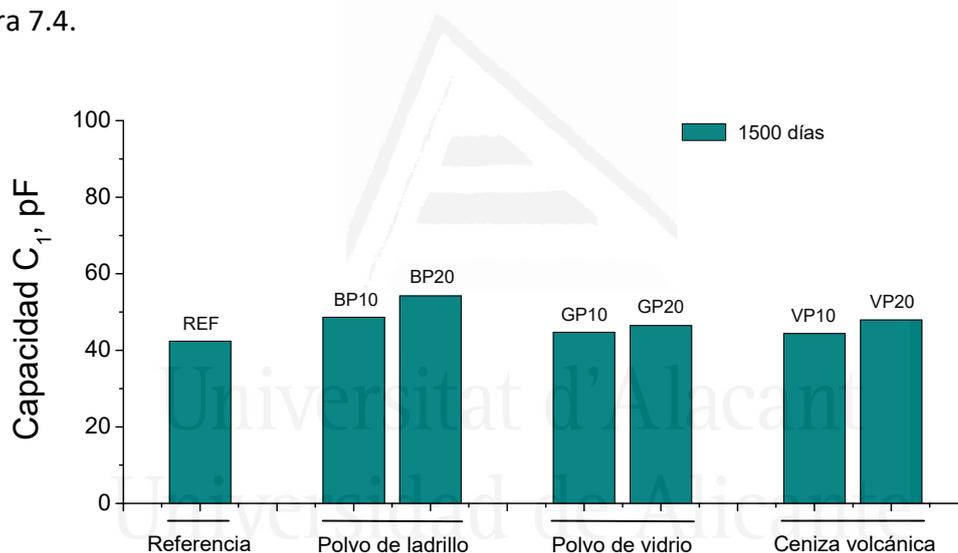


Figura 7.4. Resultados de la capacidad C_1 obtenida mediante espectroscopía de impedancia.

En esta Figura 7.4 se puede observar que este parámetro es ligeramente superior para la mayoría de morteros con adiciones, algo más en los que incorporan la adición de polvo de ladrillo, pero en definitiva se puede indicar que este parámetro apenas difiere entre las diferentes series estudiadas. Se recuerda que la capacidad C_1 aportaba datos sobre la fracción sólida de las probetas y era independiente de la distribución de poros por tamaño en el material [10]. En ese caso, los resultados de

este parámetro mostrarían que no hay diferencias significativas en lo referente a la fracción sólida total en los diferentes morteros. Esto coincidiría con la comparativa entre las porosidades totales observadas en las series analizadas (Figura 7.1), entre las cuales no había grandes diferencias en ese parámetro, estando todas dentro de un orden de magnitud muy similar.

El hecho de que la capacidad C_1 fuese un poco más elevada en los morteros con polvo de ladrillo podría deberse a su efecto de relleno [9] ya comentado, que incrementaría su fracción sólida, aunque la porosidad total no experimentó un descenso destacable para estos morteros, no obstante en ello quizás también haya podido influir las características de cada técnica [11–14].

La comparativa entre los resultados de la capacidad C_2 a 1500 días de maduración se muestra en la Figura 7.5. De nuevo, todas las series con adiciones presentaron valores más altos de este parámetro que el mortero de referencia, esto significaría que la incorporación de estas adiciones traería consigo un incremento de la superficie interna de los poros [15], causado por su actividad puzolánica [2–8], tal como se explicó en los capítulos de la tesis dedicados a describir los efectos a muy largo plazo de cada adición en relación al refinamiento de la red porosa.

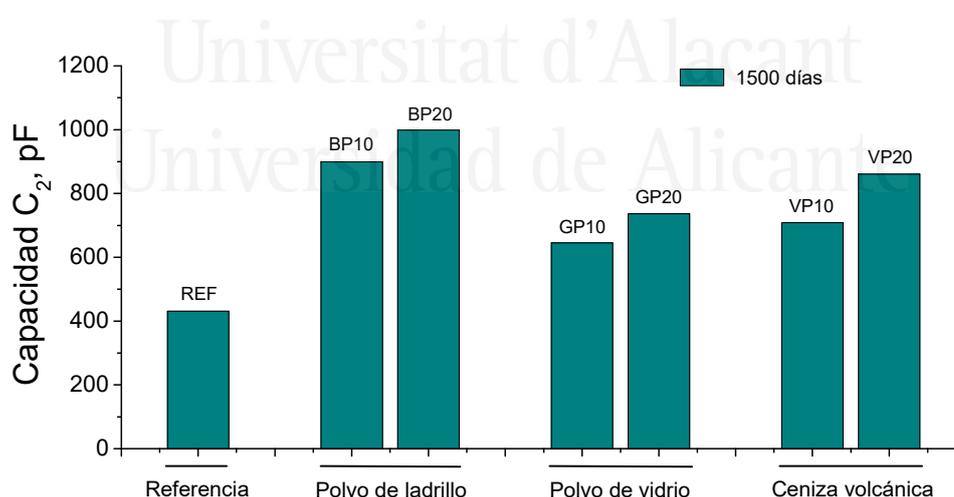


Figura 7.5. Resultados de la capacidad C_2 para los diferentes morteros analizados.

La capacidad C_2 era mayor en los morteros con polvo de ladrillo (BP10 y BP20) que en aquellos que incorporaban las otras dos adiciones analizadas. Esto se cumple

para los dos porcentajes de reemplazo estudiados y sería concordante con las distribuciones de poros por tamaño obtenidas mediante porosimetría de mercurio, ya que una superficie global de poros más elevada estaría directamente ligada a un mayor refinamiento de la microestructura. Como se comentó al comparar las distribuciones de poros por tamaño y los resultados de mercurio retenido al finalizar el ensayo de porosimetría, esto se debería a la combinación de los efectos de las reacciones puzolánicas del polvo de ladrillo [5,6] y de sus efectos de relleno [9] en la red porosa de los morteros.

Además, los valores de la capacidad C_2 correspondientes a la serie BP10, con un 10% de polvo de ladrillo, eran más elevados que los observados en las series GP20 y VP20, que incorporaban un 20% de polvo de vidrio y ceniza volcánica, respectivamente. Este resultado también es coherente con la mayor proporción de poros con diámetros menores a 10 nm que presentaba la serie BP10 en comparación con los morteros GP20 y VP20 (Figura 7.2). Por último, la capacidad C_2 era más elevada en las series con ceniza del volcán Calbuco que para las que contenían polvo de vidrio, en cada uno de los porcentajes de sustitución analizados, lo que también estaría de acuerdo con la comparación de las distribuciones de poros por tamaño de ambas adiciones, según lo expuesto con anterioridad.

En lo que respecta a la resistencia R_2 , sus valores a muy largo plazo para las diferentes series analizadas en esta tesis doctoral se representan en la Figura 7.6. Al igual que ocurría para la capacidad C_2 , esta resistencia fue más elevada en los morteros con adiciones, lo que indicaría una mayor presencia de poros más finos [15,16], coincidiendo con otros resultados obtenidos en esta tesis doctoral, previamente descritos, ligados a la actividad puzolánica de estas adiciones [2–8].

De la misma forma, los morteros con polvo de ladrillo mostraron resistencias R_2 más altas que las series con las otras dos adiciones empleadas, lo que apuntaría a un cierre mayor de su microestructura, causado por el doble efecto de esta adición como relleno [9] y como material puzolánico [5,6], según lo discutido previamente. En relación con ello, también ocurre con este parámetro que sus valores eran más elevados para la serie BP10 que para los morteros GP20 y VP20, coincidiendo con lo

observado para la capacidad C_2 y para las distribuciones de poros por tamaño, en particular respecto al porcentaje de poros cuyos tamaños estaban en el rango <10 nm. También es de interés mencionar que el incremento de la resistencia R_2 al pasar de un porcentaje de reemplazo del 10% a uno del 20% fue más destacado en los morteros con polvo de vidrio y con ceniza volcánica, que cuando la adición es polvo de ladrillo. Finalmente, indicar que en esta resistencia se han observado menos diferencias entre las series con polvo de vidrio y con ceniza volcánica para un mismo contenido de adición, que en otros parámetros empleados en esta investigación para caracterizar la microestructura.

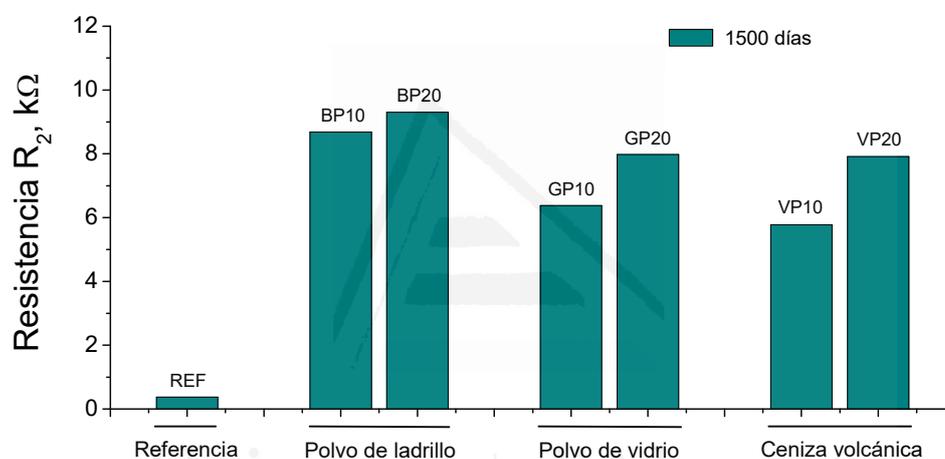


Figura 7.6. Resultados de la resistencia R_2 en función de la adición empleada.

7.2. Comparativa entre la influencia de las diferentes adiciones estudiadas en los parámetros relacionados con la durabilidad

En relación con los parámetros de durabilidad estudiados, en este apartado se van a comparar los resultados obtenidos para las diferentes adiciones en relación al coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, la absorción tras inmersión y la deformación por expansión.

En el caso del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, los resultados de este parámetro obtenidos al cabo de 1500 días de maduración se muestran en la Figura 7.7. Como se puede observar en ella, en los que respecta a esta

propiedad, todos los morteros con adiciones mejoran al de referencia. El orden de magnitud del coeficiente de difusión fue similar en las series que incorporaban alguna de las adiciones estudiadas, mostrando un comportamiento muy adecuado, con valores relativamente bajos de este parámetro. En general, esto se relacionaría con la mayor proporción de poros más finos causada por el desarrollo de las reacciones puzolánicas de las adiciones estudiadas [2–8].

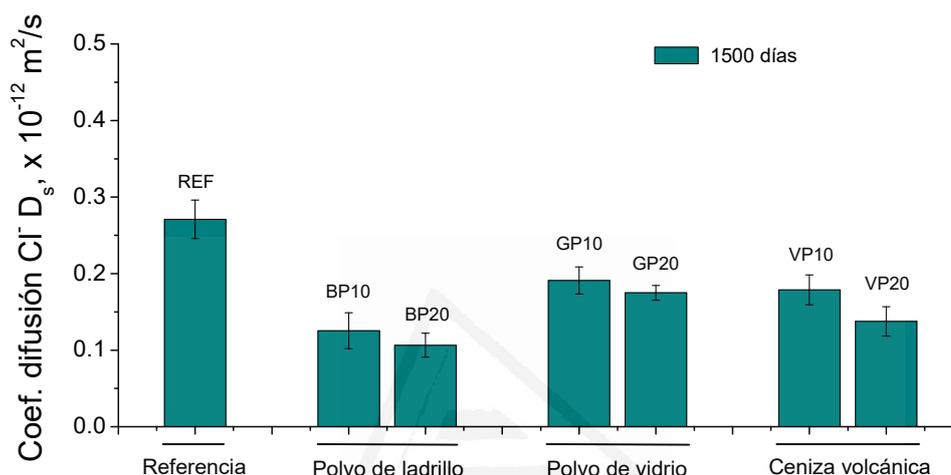


Figura 7.7. Coeficientes de difusión de cloruros en estado estacionario observados a la edad de 1500 días en los morteros estudiados.

Sin embargo, se detectaron diferencias entre los morteros dependiendo de la adición empleada. Por un lado, el coeficiente de difusión fue más bajo en las series con polvo de ladrillo que en el resto, lo cual sería coherente con los resultados de caracterización de la microestructura, que pusieron de manifiesto los beneficios de la actividad puzolánica [5,6] y el efecto de relleno de esta adición [9], y que también se refleja en la resistencia al ingreso de cloruros, hasta tal punto que los morteros de la serie BP10 presentaron un menor coeficiente de difusión que los que contenían un 20% de polvo de vidrio y ceniza volcánica (series GP20 y VP20).

Si se comparan los coeficientes de difusión a muy largo plazo de la series con ceniza volcánica y polvo de vidrio, este parámetro era menor en el caso de incorporar ceniza, aunque las diferencias entre ambas adiciones fueron relativamente pequeñas. Esto coincidiría con lo observado para la microestructura, ya que los morteros con

ceniza del volcán Calbuco presentaron un refinamiento algo más elevado que los que incorporaban polvo de vidrio. Por último, mencionar que en el caso del coeficiente de difusión, también se ha detectado una reducción de este parámetro al incrementar el porcentaje de adición en la muestra, siendo esta reducción un poco más destacable en los morteros con ceniza volcánica.

En lo que atañe a la absorción de agua tras inmersión, en la Figura 7.8 se puede observar que al cabo de aproximadamente 4 años de maduración este parámetro era similar en todos los morteros. Esto revelaría que su volumen global de poros sería parecido y este resultado sería coherente con los obtenidos para la porosidad total y para la capacidad C_1 , parámetros en los cuales se detectaron escasas diferencias entre las series estudiadas. También añadir que en todos los morteros con adiciones, la absorción de agua tras inmersión experimentó un ligero incremento cuando el porcentaje de reemplazo pasó de un 10% a un 20%, al igual que ocurría para la porosidad total (Figura 7.1).

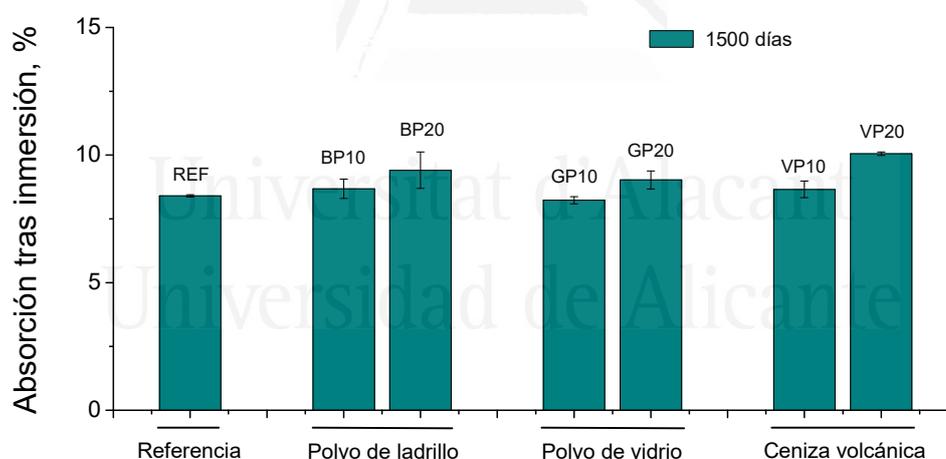


Figura 7.8. Resultados de la absorción tras inmersión para los distintos tipos de mortero analizados.

En relación a la deformación experimentada por los morteros al cabo de 1500 días, la comparativa entre los resultados de este parámetro obtenidos para cada serie analizada se puede consultar en la Figura 7.9. Como se ha ido comentando en los sucesivos capítulos de la tesis donde se ha presentado el resumen de resultados y los

artículos que constituyen el compendio, todos los morteros experimentaron una ligera expansión en el período de tiempo estudiado. Según se expuso en los mencionados capítulos previos, esta expansión era previsible ya que los morteros se conservaron en un ambiente óptimo, expuestos a una humedad relativa muy alta, que facilitaría la reacciones de hidratación del clinker [17,18] y las reacciones puzolánicas de las adiciones [3,4,7,19], evitando de esta manera el desarrollo de retracción.

El fenómeno de expansión fue más destacado en los morteros de referencia que en los que contenían alguna de las adiciones estudiadas. Además cuanto mayor era el porcentaje de adición, menor fue la expansión registrada en las probetas. Finalmente, si se comparan las series con un 10% de adición, la deformación por expansión a muy largo plazo fue superior en los morteros con polvo de ladrillo (serie BP10), siendo muy parecida en aquellos con ceniza volcánica y polvo de vidrio (series VP10 y GP10). En el caso de los morteros con un grado de reemplazo del 20%, se observó una expansión algo mayor en las muestras con polvo de vidrio (serie GP20), mientras que esta deformación fue más reducida en las series con polvo de ladrillo (BP20) y ceniza del volcán Calbuco (VP20), con un valor muy similar para ambas.

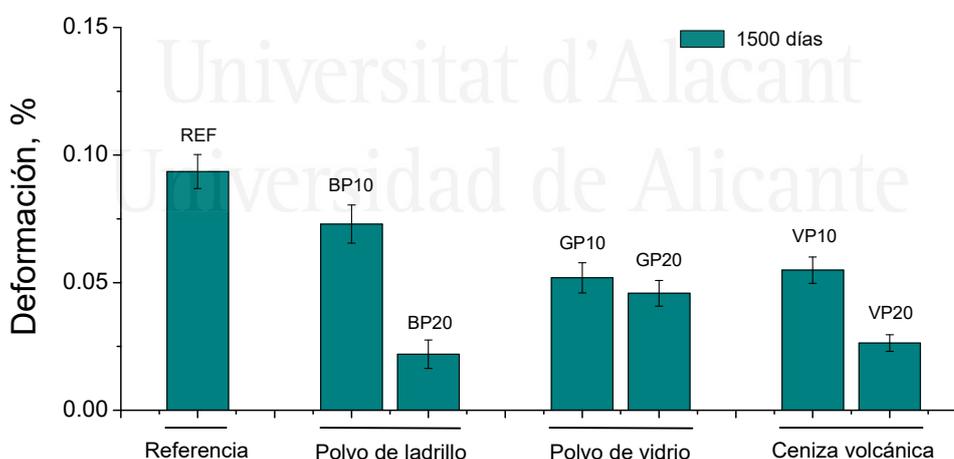


Figura 7.9. Deformaciones por expansión observadas al cabo de 1500 días según la adición empleada

Para concluir este capítulo, resulta de interés destacar el buen comportamiento mostrado a muy largo plazo por los morteros que incorporaban hasta un 20% de polvo

de ladrillo, polvo de vidrio y ceniza procedente de la última erupción del volcán Calbuco como reemplazo de un cemento tipo CEM I, especialmente en lo que se refiere al refinamiento de la microestructura y a la resistencia al ingreso de cloruros, sin que se observara un empeoramiento notable de otros de los parámetros analizados en este trabajo. Según se ha explicado, estas mejoras al cabo de aproximadamente 4 años de maduración que ha conllevado el empleo de estas adiciones estaban fundamentalmente ligadas a su actividad puzolánica. En vista de la comparativa de las tres adiciones estudiadas, es importante indicar que el polvo de ladrillo parece ser la que trae consigo una mayor mejora de la red porosa y durabilidad de los morteros, lo cual se puede deber a la combinación de su actividad puzolánica con el efecto de relleno o filler que también produce esta adición.

7.3. Referencias

1. Bijen, J. Benefits of slag and fly ash. *Constr. Build. Mater.* **1996**, *10*, 309–314, doi:10.1016/0950-0618(95)00014-3.
2. Letelier, V.; Tarela, E.; Osses, R.; Cárdenas, J. P.; Moriconi, G. Mechanical properties of concrete with recycled aggregates and waste glass. *Struct. Concr.* **2017**, *18*, 40–53, doi:10.1002/suco.201500143.
3. Matos, A. M.; Sousa-Coutinho, J. Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *36*, 205–215, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027.
4. Kamali, M.; Ghahremaninezhad, A. An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *112*, 915–924, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.085.
5. Navrátilová, E.; Rovnaníková, P. Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *120*, 530–539, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062.
6. Pereira-De-Oliveira, L. A.; Castro-Gomes, J. P.; Santos, P. M. S. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars

- components. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *31*, 197–203, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110.
7. Siddique, R. Properties of concrete made with volcanic ash. *Resour. Conserv. Recycl.* **2012**, *66*, 40–44, doi:10.1016/j.resconrec.2012.06.010.
 8. Kupwade-Patil, K.; Al-Aibani, A. F.; Abdulsalam, M. F.; Mao, C.; Bumajdad, A.; Palkovic, S. D.; Büyüköztürk, O. Microstructure of cement paste with natural pozzolanic volcanic ash and Portland cement at different stages of curing. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *113*, 423–441, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.084.
 9. Schackow, A.; Stringari, D.; Senff, L.; Correia, S. L.; Segadães, A. M. Influence of fired clay brick waste additions on the durability of mortars. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *62*, 82–89, doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.04.019.
 10. Cabeza, M.; Merino, P.; Miranda, A.; Nóvoa, X. R.; Sanchez, I. Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 881–891, doi:10.1016/S0008-8846(02)00720-2.
 11. Diamond, S. Aspects of concrete porosity revisited. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1181–1188, doi:10.1016/S0008-8846(99)00122-2.
 12. Diamond, S. Mercury porosimetry. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 1517–1525, doi:10.1016/S0008-8846(00)00370-7.
 13. Webb, P. A.; Orr, C.; Camp, R. W.; Olivier, J. P.; Yunes, Y. S. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; 1st edition; Micromeritics Instrument Corporation: Norcross, USA, 1997; ISBN 978-0965678308.
 14. Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005; ISBN 9780471716242.
 15. Cabeza, M.; Keddad, M.; Nóvoa, X. R.; Sánchez, I.; Takenouti, H. Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1831–1841, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2005.02.125.
 16. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC

- and slag cement mortars. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **2015**, *15*, 569–583, doi:10.1016/j.acme.2014.06.002.
17. Ibáñez-Gosálvez, J.; Real-Herraiz, T.; Ortega, J. M. Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 6388, doi:10.3390/app11146388.
18. Çakır, Ö.; Aköz, F. Effect of curing conditions on the mortars with and without GGBFS. *Constr. Build. Mater.* **2008**, *22*, 308–314, doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.08.013.
19. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions on the microstructure development of sustainable fly ash cement mortars. *Materials* **2017**, *10*, 1130, doi:10.3390/ma10101130.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



8

**Estudio de mezclas ternarias que
combinan polvo de ladrillo con
otras adiciones**

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en relación al estudio de morteros preparados con mezclas ternarias que combinan polvo de ladrillo con polvo de vidrio y con las adiciones normalizadas de caliza, escoria de alto horno y ceniza volante. Actualmente, el estudio de mezclas ternarias, en las cuales el clínker es reemplazado parcialmente por dos adiciones, constituye una novedosa línea de investigación, ya que las posibles sinergias producidas por la incorporación simultánea de dos adiciones podrían traer consigo una mejora de comportamiento en los materiales base cemento. Además, en el caso de incluir nuevas adiciones, el estudio de estas mezclas ternarias podría tener un interés añadido.

Se recuerda que según lo expuesto en el capítulo 3 de la tesis doctoral, las mezclas ternarias estudiadas incorporaban un 10% (en peso) de polvo de ladrillo y un 10% de otra adición (polvo de vidrio, caliza, escoria de alto horno y ceniza volante) en sustitución del cemento CEM I 42,5 R. Siguiendo la denominación en inglés de todas estas adiciones, a la hora de describir y representar los resultados obtenidos en este capítulo, se recuerda que los morteros preparados con las mezclas ternarias se han designado como FA-BP, L-BP, S-BP y GP-BP, haciendo referencia BP al polvo de ladrillo, FA a la ceniza volante, L a la caliza, S a la escoria de alto horno y GP al polvo de vidrio. Como referencia de comportamiento, en esta parte de la tesis doctoral también se caracterizó un mortero de referencia sin adiciones, que a la hora de presentar los resultados se ha designado como REF. Por último, recordar que en esta investigación sobre mezclas ternarias se caracterizó la microestructura y las propiedades mecánicas de los morteros hasta 250 días de edad expuestos a un ambiente óptimo de laboratorio.

Finalmente, resulta también de interés recordar que según se ha explicado en el capítulo 2 de esta tesis doctoral, los resultados presentados en este capítulo se han incluido en el artículo titulado "*Microstructure and mechanical properties of ternary mortars with brick powder, glass powder, slag, fly ash, and limestone*", aceptado para su publicación en la revista "*International Journal of Applied Ceramic Technology*" (ISSN 1744-7402) en enero de 2022 (<https://doi.org/10.1111/ijac.14012>) y cuyos

autores son R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier y J.M. Ortega. La aceptación de este artículo fue posterior a la solicitud de presentación de la presente tesis doctoral por compendio de publicaciones, por lo que el artículo no pudo ser incluido en el compendio y sus resultados se han incluido en este capítulo 8 dentro de la sección de trabajos no publicados.

8.1 Influencia de las mezclas ternarias en la microestructura de los morteros

Para la caracterización de la microestructura de los morteros, se recuerda que se emplearon las técnicas de porosimetría de intrusión de mercurio, análisis térmico diferencial y además se estudió la evolución de la resistividad eléctrica de forma no destructiva.

8.1.1. Porosimetría de intrusión de mercurio

En relación a los parámetros obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio, se analizaron los cambios con el tiempo en las distribuciones de poros por tamaño y la porosidad total. Respecto a las **distribuciones de poros por tamaño** obtenidas en los morteros analizados en esta parte de la tesis doctoral, éstas se representan en la Figura 8.1.

En ambas edades estudiadas, los morteros ternarios mostraron un mayor porcentaje de poros más finos (intervalos de tamaño <10 nm y 10-100 nm) en comparación con las muestras de referencia, lo cual indicaría un mayor refinamiento de su microestructura. Este resultado estaría relacionado con los efectos de las adiciones incorporadas a los morteros. En primer lugar, según se ha indicado en capítulos previos de esta tesis, el polvo de ladrillo posee actividad puzolánica [1,2], lo que permitiría que los componentes de esta adición puedan reaccionar con la portlandita formada como producto de la hidratación del clínker, dando como resultado nuevas fases sólidas que reducirían progresivamente el tamaño de los poros. Además, como también se ha expuesto previamente en la tesis, esta adición tendría

también un efecto de relleno [3], contribuyendo de este modo a cerrar la microestructura. Esta influencia del polvo de ladrillo se produciría en todos los morteros ternarios, ya que esta adición estaba presente en todos ellos.

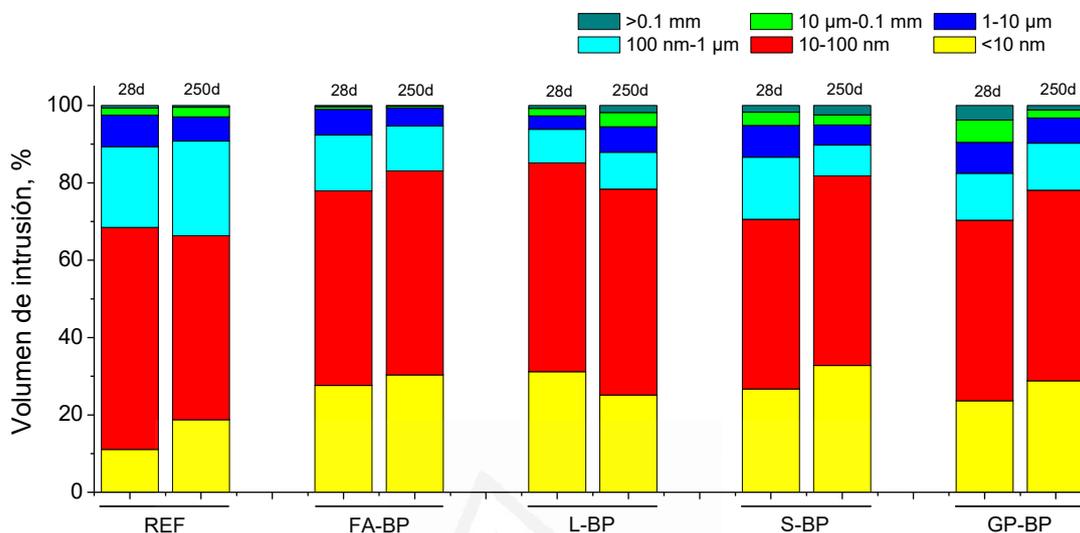


Figura 8.1. Distribuciones de poros por tamaño de los morteros ternarios estudiados.

En cuanto a las cenizas volantes y al polvo de vidrio, ambas adiciones tienen también actividad puzolánica [4–7], lo que da como resultado la formación de nuevas fases hidratadas, produciendo una microestructura más densa y compacta en los morteros [4–7], de forma similar a lo ya explicado para el polvo de ladrillo. Por otro lado, la escoria tiene actividad hidráulica [8,9], por lo que puede reaccionar directamente con el agua, formando fases CSH adicionales, lo que se traduciría en una reducción del tamaño de los poros [10] que forman parte la microestructura del material. Finalmente, la adición de caliza carece de actividad hidráulica o puzolánica, por lo que tiene principalmente un efecto de relleno en la red de poros [11–13]. En vista de ello, de acuerdo con lo explicado, las cinco adiciones utilizadas para la preparación de los morteros ternarios contribuirían a alcanzar una microestructura más refinada, estando sus efectos en consonancia con los resultados de las distribuciones de poros por tamaño obtenidos.

Además, se ha observado un aumento global con la edad de la proporción de poros más finos para la mayoría de los morteros (Figura 8.1). Esto se debería al

desarrollo progresivo de las mencionadas reacciones de hidratación y puzolánicas, produciendo un mayor refinamiento de los poros con el tiempo. Esto se ha observado también para morteros de referencia sin adiciones, estando relacionado en este caso con el desarrollo de la hidratación del clinker [8,14].

Comparando las distribuciones de poros por tamaño de los morteros ternarios estudiados, a 28 días las muestras que combinaban las adiciones de polvo de ladrillo y caliza (serie L-BP) presentaron una mayor proporción de poros con tamaños inferiores a 100 nm que el resto de morteros ternarios. Este mayor refinamiento de la serie L-BP a edades tempranas, en comparación con el resto de morteros, podría deberse a una posible sinergia entre el efecto de relleno tanto de la caliza [11,15] como del polvo de ladrillo [3], combinado con la actividad puzolánica de esta última adición [1,2]. Además, en este resultado también podría influir el posible efecto producido por las partículas de caliza, que podrían actuar como centros de nucleación alrededor de los cuales se depositarían productos formados en las reacciones puzolánicas del polvo de ladrillo, lo cual podría también ayudar a incrementar el desarrollo inicial de estas reacciones, reduciendo así el tamaño de los poros a corto plazo. Este efecto de las partículas de caliza como centros de nucleación ha sido reportado por otros autores [16], particularmente en materiales base cemento que combinan la adición inerte de caliza con otra adición con carácter puzolánico, en concreto la ceniza volante.

Al cabo de 250 días, se observaron ligeras diferencias en lo que atañe a las distribuciones de poros por tamaños entre los morteros ternarios analizados (Figura 8.1), aunque en ese sentido es de destacar que el porcentaje de poros en el rango <10 nm fue menor para la serie L-BP, en comparación con el resto de mezclas ternarias. Este resultado se podría explicar en base al carácter inerte de la caliza [15], lo que conllevaría la menor evolución de la microestructura a edades elevadas observada para el mortero que incorpora esta adición.

En el caso de las adiciones activas combinadas con el polvo de ladrillo (escoria de alto horno, polvo de vidrio y cenizas volantes), su efecto como relleno sería menos notable, por lo que su influencia en la microestructura no sería tan inmediata como ocurrió con la caliza. Además, sería necesario más tiempo para observar los efectos en

la red porosa del desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas de estas adiciones activas [5–7,17,18], lo cual estaría de acuerdo con el menor refinamiento de la microestructura a 28 días observado en las series FA-BP, S-BP y GP-BP en comparación con los morteros L-BP.

A pesar de ello, los efectos de dichas reacciones de hidratación y puzolánicas fueron más notables a largo plazo [5–7,17,18], como sugiere la mayor proporción de poros más finos observada para los morteros con ceniza volante, escoria de alto horno y polvo de vidrio a los 250 días, a lo que también podrían influir los posibles efectos sinérgicos de la combinación del polvo de ladrillo con estas adiciones activas [19].

En lo referente a la **porosidad total**, los resultados de este parámetro se representan en la Figura 8.2.



Figura 8.2. Resultados de porosidad total de los morteros ternarios analizados.

A 28 días, los valores más bajos de este parámetro se observaron en las probetas de la serie REF. En relación con las mezclas ternarias, a esa edad los morteros con ceniza volante (serie FA-BP) y con adición de caliza (serie L-BP) mostraron mayores porosidades totales en comparación con los que contenían escoria de alto horno (serie S-BP) y polvo de vidrio (serie GP-BP). Entre 28 y 250 días, este parámetro disminuyó para los morteros ternarios, aunque esta reducción fue más notable para las series FA-BP y S-BP. A los 250 días, los valores más bajos de este parámetro se observaron para

los morteros REF y S-BP, seguidos muy de cerca por la serie GP-BP, mientras que la porosidad total fue más alta para la series FA-BP y L-BP.

La reducción con el tiempo de la porosidad total observada para la mayoría de morteros estaría relacionada con el desarrollo de reacciones de hidratación y puzolánicas [1,2,7,20–22], previamente explicadas. Las fases sólidas formadas como productos de estas reacciones, cerrarían progresivamente los poros, dando como resultado valores de porosidad más bajos, como se ha observado. El resultado de que las adiciones con actividad puzolánica, como las cenizas volantes y el polvo de vidrio, no produjeran una reducción notable de la porosidad total, en comparación con los morteros de referencia sin adiciones, estaría de acuerdo con lo publicado por otros autores [17,23]. Sin embargo, el mortero que combina escoria de alto horno y polvo de ladrillo (serie S-BP) alcanzó a los 250 días valores de porosidad total similares a los de las probetas de referencia, lo que podría explicarse en relación con la actividad hidráulica de la escoria, que tendría un efecto más notable en la reducción de la porosidad, lo cual también estaría en consonancia con otros trabajos [8,17].

8.1.2. Resistividad eléctrica

La **resistividad eléctrica** es un parámetro útil para obtener información relacionada con la conectividad de los poros, así como con la evolución de la microestructura [24]. La evolución con el tiempo de este parámetro en los materiales estudiados se representa en la Figura 8.3.

En general, se ha observado un aumento con la edad de este parámetro para todos los morteros. A la edad inicial, las muestras de referencia mostraban un valor de resistividad superior al observado para las mezclas ternarias. Desde entonces, se produjo un incremento importante de este parámetro en los morteros ternarios, mientras que apenas aumentó con el tiempo para la serie de referencia. El ritmo de aumento fue relativamente similar para los morteros con adiciones hasta los 15 días aproximadamente, cuando el incremento de la resistividad eléctrica empezó a ralentizarse para el mortero que incorporaba la adición de caliza (serie L-BP). Esto

también ocurrió para el mortero con escoria (serie S-BP), aunque a partir de una edad más tardía (alrededor de 28 días). Desde entonces y hasta los 250 días, los valores más altos de resistividad se observaron para los morteros con ceniza volante (serie FA-BP) y polvo de vidrio (serie GP-BP), con escasas diferencias entre ellos, seguidos de los morteros con escoria (serie S-BP) y caliza (serie L-BP). Por último, los menores valores de resistividad eléctrica correspondieron a los morteros de referencia durante la mayor parte del periodo de tiempo estudiado.

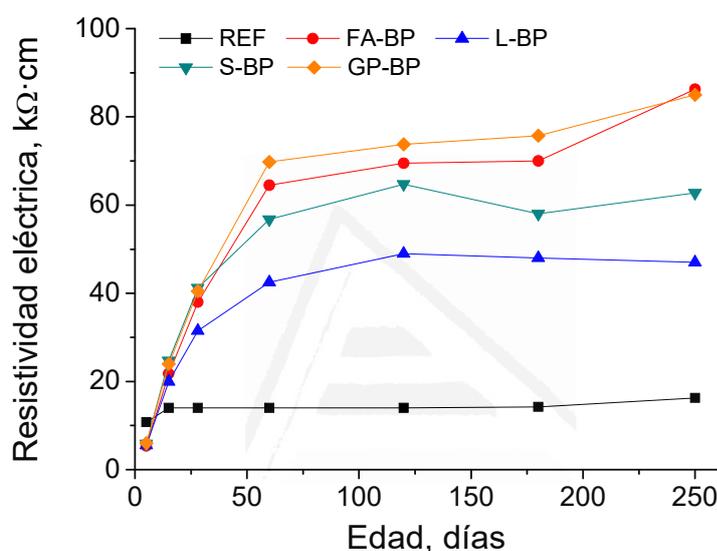


Figura 8.3. Evolución de la resistividad eléctrica en las series analizadas.

La tendencia creciente con la edad de la resistividad que se ha observado en general en los morteros estudiados indicaría un proceso de refinamiento de la red porosa con el tiempo [25], producido por una reducción de los poros de mayor tamaño, probablemente debido a la formación de nuevas fases sólidas como productos de las reacciones de hidratación y puzolánicas de las adiciones activas incorporadas a los diferentes morteros [1,7,21]. Este resultado estaría en concordancia con el progresivo refinamiento de los poros observado en las distribuciones de poros por tamaño anteriormente descritas.

Los valores iniciales más elevados de la resistividad obtenidos en las probetas de referencia en comparación con los morteros ternarios, se podrían relacionar con un mayor desarrollo de la hidratación del clínker a muy corto plazo, mientras que los

efectos de la hidratación de la escoria y, en particular, de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes, el polvo de ladrillo y el polvo de vidrio irían retrasados [5–7,17,18], como sugiere su menor resistividad inicial medida. A pesar de ello, la influencia de estas reacciones en la microestructura de los morteros ya sería notable desde edades relativamente tempranas, como lo demostraría el hecho de que las series ternarias ya presentaban una mayor resistividad eléctrica desde la edad de 15 días que los morteros de referencia. Este resultado también sería coherente con la mayor presencia de poros más finos en la estructura porosa de las mezclas ternarias, obtenida mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Del mismo modo, esto estaría en consonancia con lo observado por otros autores [25], que reportaron valores más elevados de la resistividad cuando se utilizan materiales cementicios suplementarios.

Por otra parte, la diferente evolución de la resistividad eléctrica a largo plazo en los morteros ternarios estudiados estaría relacionada con los efectos de las diferentes adiciones incluidas en cada uno de ellos. En primer lugar, el crecimiento de este parámetro se ralentizó más pronto en el mortero que incorporaba la adición de caliza (serie L-BP), lo cual estaría relacionado con el carácter inerte de esta adición [11–13], ya que su carencia de actividad hidráulica o puzolánica produciría que los efectos sinérgicos de su combinación con el polvo de ladrillo sean más limitados a largo plazo.

En el caso de combinar el polvo de ladrillo con otra adición activa, como la escoria, la ceniza volante y el polvo de vidrio, los efectos beneficiosos en la microestructura fueron más notables a edades más tardías, como sugieren los mayores valores de resistividad observados para las series S-BP, FA-BP y GP-BP, lo cual estaría en consonancia con el mayor refinamiento de su red porosa a 250 días, en comparación con el resto de morteros estudiados, observado mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Este resultado podría explicarse debido a la mayor formación de nuevas fases sólidas como productos de la hidratación de la escoria y de las reacciones puzolánicas del polvo de ladrillo, del polvo de vidrio y de las cenizas volantes. Esto sería más notable en estas series S-BP, FA-BP y GP-BP a causa del mayor contenido total de adiciones activas en ellas (20% en peso de la mezcla o “*binder*”), en

comparación con la serie L-BP, cuya única adición activa era el polvo de ladrillo, con un contenido del 10% en peso de la mezcla. Además, según los resultados obtenidos, parece ser que los efectos sinérgicos de la incorporación de dos adiciones activas en los morteros eran aún más notables y se prolongaban en el tiempo cuando ambas adiciones tenían actividad puzolánica, como ocurría con las series FA-BP y GP-BP, ya que mostraron los mayores valores de resistividad eléctrica a las edades más avanzadas de estudio. Esta influencia más prolongada en el tiempo de las adiciones puzolánicas sería concordante con otros trabajos publicados [7,17,21].

8.1.3. Análisis térmico diferencial

En relación a los resultados de análisis térmico diferencial, se recuerda que en los morteros analizados en este capítulo de la tesis se estudió la evolución del área del pico de la portlandita, calculada a partir de la curva diferencial de la variación de masa respecto a la temperatura. Estas curvas y las áreas del pico de la portlandita obtenidas a 28 y 250 días en las series estudiadas se muestran en la Figura 8.4 y en la Figura 8.5 respectivamente.

Para los morteros de referencia, se ha observado un incremento de este parámetro entre ambas edades, lo cual sugeriría un aumento del contenido de portlandita debido al desarrollo de la hidratación del clínker.

En el caso de las series ternarias, se produjo una reducción con el tiempo de sus áreas del pico de portlandita. Esto sería indicativo del consumo de portlandita a lo largo del desarrollo de las reacciones puzolánicas de las adiciones activas utilizadas en estos morteros. La reducción más notable del área del pico de portlandita en los morteros con dos adiciones activas (series S-BP, FA-BP y GP-BP) que en la serie que combinaba caliza y polvo de ladrillo (serie L-BP), se debería a la presencia en esta última de la adición de caliza, con carácter inerte como se ha explicado previamente. Estos resultados estarían de acuerdo con los anteriormente expuestos para las distribuciones de poros por tamaño y la resistividad eléctrica.

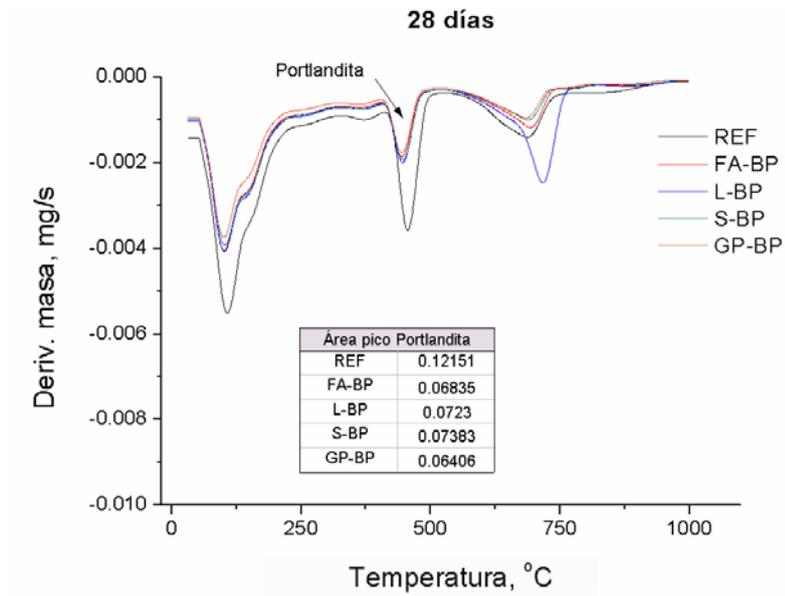


Figura 8.4. Curvas diferenciales de la variación de masa respecto a la temperatura y áreas del pico de la portlandita obtenidas a 28 días para los morteros estudiados.

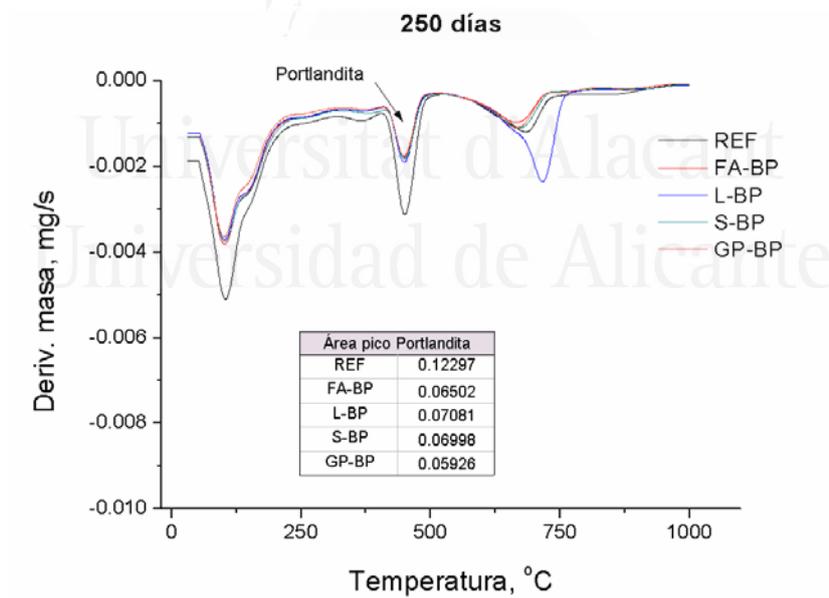


Figura 8.5. Curvas diferenciales de la variación de masa respecto a la temperatura y áreas del pico de la portlandita a 250 días en las series analizadas.

8.2 Influencia de las mezclas ternarias en las propiedades mecánicas de los morteros

Respecto a los parámetros relacionados con las propiedades mecánicas, se recuerda que en esta parte de la tesis doctoral se han estudiado las resistencias a compresión y a flexión, así como la evolución de la velocidad de impulsos ultrasónicos en los morteros analizados.

8.2.1. Resistencias mecánicas

En lo que atañe a la resistencia a compresión, los resultados obtenidos a 28 y 250 días se representan en la Figura 8.6.

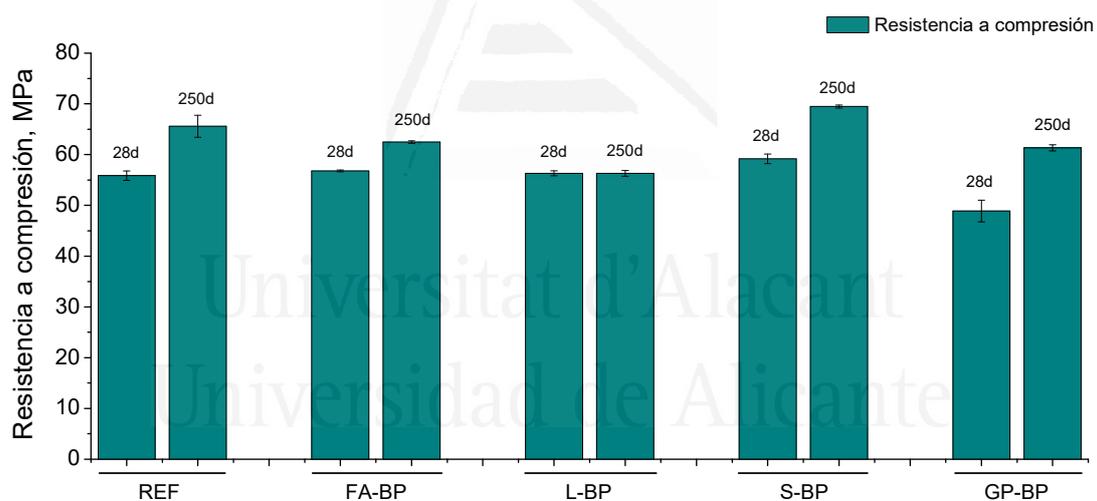


Figura 8.6. Resultados de la resistencia a compresión en los diferentes morteros ensayados.

A 28 días, este parámetro fue menor para el mortero ternario con polvo de vidrio (serie GP-BP) en comparación con el resto de series estudiadas, que mostraron una resistencia a compresión relativamente similar para todos ellos. Entre 28 y 250 días, este parámetro aumentó para todos los morteros analizados, excepto para la serie L-BP, cuya resistencia a la compresión se mantuvo prácticamente constante. A los

250 días, los valores de este parámetro fueron similares para las series REF, FA-BP y S-BP, siendo ligeramente menores para el mortero GP-BP en comparación con ellas. Finalmente, la menor resistencia a la compresión a la última edad estudiada se observó para la serie L-BP.

En cuanto a la resistencia a flexión, sus resultados se muestran en la Figura 8.7. En general, no se observaron grandes diferencias en este parámetro, estando en el rango de 7 a 9 MPa para todos los morteros analizados. A los 28 días, la mayor resistencia a flexión se observó para las probetas de referencia, seguidas de las que incorporaban caliza (serie L-BP), mientras que el resto de morteros ternarios mostraron valores ligeramente inferiores, pero relativamente similares entre sí. Entre 28 y 250 días, este parámetro apenas cambió para las series REF, FA-BP y L-BP, mientras que aumentó notablemente para los morteros S-BP y GP-BP. Al cabo de 250 días, las mayores resistencias a flexión se obtuvieron para las series REF y GP-BP, seguidas por el mortero ternario con escoria (serie S-BP). Los valores más bajos de esta resistencia a largo plazo correspondieron a las series FA-BP y L-BP.

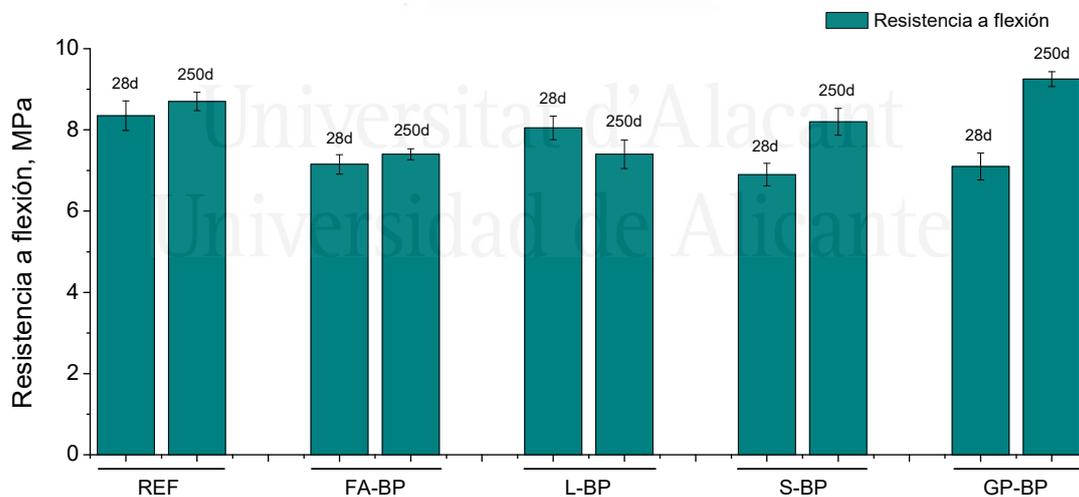


Figura 8.7. Resistencias a flexión observadas en los morteros estudiados.

Los resultados de las resistencias a compresión y a flexión anteriormente descritos mostraron coincidencias con los obtenidos en la caracterización de la microestructura. El aumento con el tiempo de ambas resistencias observado en

general para todos los morteros se podría relacionar con el desarrollo de la hidratación del clínker y de la escoria, así como con las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes, del polvo de ladrillo y del polvo de vidrio, que producirían una formación adicional de fases sólidas, lo que implicaría una mejora del comportamiento mecánico de los materiales. Este resultado estaría en consonancia con el refinamiento de la microestructura con el tiempo descrito previamente al tratar los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio y resistividad eléctrica.

Los efectos a largo plazo de la falta de actividad de la adición de caliza serían también notables en la resistencia a compresión, como muestra que este parámetro apenas creciera con el tiempo para la serie L-BP. Además, es interesante destacar que la resistencia a compresión a largo plazo de los morteros ternarios con dos adiciones activas (series S-BP, FA-BP y GP-BP) apenas difería de la observada para las probetas de referencia. Este resultado fue similar para la resistencia a flexión, aunque como se ha comentado antes, este parámetro fue ligeramente inferior para la serie FA-BP en comparación con los morteros S-BP y GP-BP.

8.2.2. Velocidad de impulsos ultrasónicos

Los resultados de la velocidad de los impulsos ultrasónicos se representan en la Figura 8.8. Este parámetro permite obtener información adicional sobre el comportamiento mecánico de los materiales base cemento y la posible presencia de defectos en el material [26,27].

La velocidad de impulsos ultrasónicos mostró una tendencia creciente con el tiempo para todos los morteros estudiados, lo cual estaría de acuerdo con el aumento general de las resistencias mecánicas entre 28 y 250 días y con el progresivo refinamiento con la edad de la estructura porosa, anteriormente descritos. Por otra parte, a edades inferiores a 50 días, este parámetro aumentó más rápidamente que a tiempos de maduración posteriores, cuando el incremento de la velocidad de impulsos ultrasónicos se ralentizó. Esta mayor tasa de aumento a corto plazo sería consecuencia

del desarrollo inicial de las reacciones de hidratación y puzolánicas, que mejorarían progresivamente el comportamiento mecánico del material.

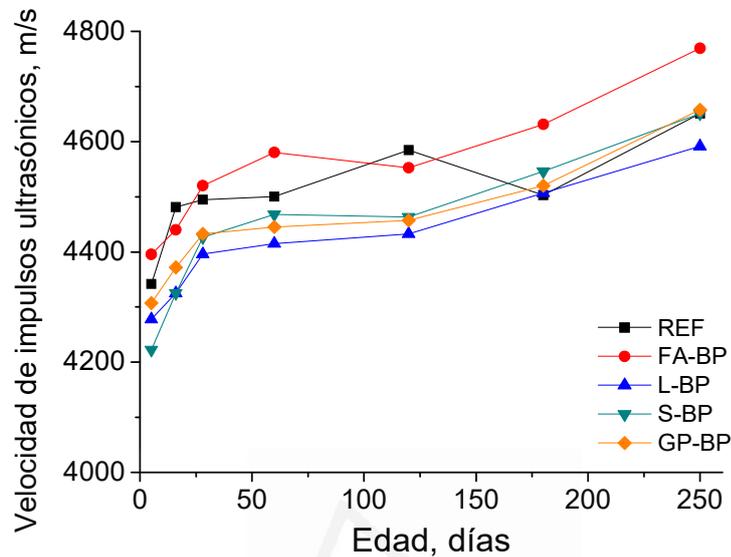


Figura 8.8. Evolución de la velocidad de impulsos ultrasónicos para los distintos morteros analizados.

En general, las diferencias globales en este parámetro no fueron elevadas entre los morteros analizados. A corto plazo, la velocidad de impulsos ultrasónicos fue ligeramente mayor para los morteros REF y FA-BP, en comparación con el resto de series estudiadas. A edades mayores, los valores más altos de este parámetro se observaron para la serie FA-BP y los más bajos para la L-BP, mostrando el resto de morteros una velocidad de impulsos ultrasónicos muy parecida, con valores situados entre los observados para las citadas series, lo cual estaría en consonancia con la similar resistencia a compresión observada a los 250 días. La menor velocidad de impulsos ultrasónicos que mostraba la serie L-BP a esa edad coincidiría con su menor resistencia a compresión, lo cual se relacionaría con la influencia de la adición de caliza, según se ha comentado en los resultados de los anteriores parámetros descritos en este capítulo.

8.3 Referencias

1. Navrátilová, E.; Rovnaníková, P. Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *120*, 530–539, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062.
2. Pereira-De-Oliveira, L. A.; Castro-Gomes, J. P.; Santos, P. M. S. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *31*, 197–203, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110.
3. Schackow, A.; Stringari, D.; Senff, L.; Correia, S. L.; Segadães, A. M. Influence of fired clay brick waste additions on the durability of mortars. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *62*, 82–89, doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.04.019.
4. Letelier, V.; Tarela, E.; Osses, R.; Cárdenas, J. P.; Moriconi, G. Mechanical properties of concrete with recycled aggregates and waste glass. *Struct. Concr.* **2017**, *18*, 40–53, doi:10.1002/suco.201500143.
5. Matos, A. M.; Sousa-Coutinho, J. Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *36*, 205–215, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027.
6. Kamali, M.; Ghahremaninezhad, A. An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *112*, 915–924, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.085.
7. Wang, A.; Zhang, C.; Sun, W. Fly ash effects. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 2057–2060, doi:10.1016/j.cemconres.2003.03.001.
8. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC and slag cement mortars. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **2015**, *15*, 569–583, doi:10.1016/j.acme.2014.06.002.
9. Bouikni, A.; Swamy, R. N.; Bali, A. Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 2836–2845, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.040.

10. Wedding, P.; Manmohan, D.; Mehta, P. Influence of Pozzolanic, Slag, and Chemical Admixtures on Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes. *Cem. Concr. Aggregates* **1981**, *3*, 63-68, doi:10.1520/CCA10203J.
11. Dhandapani, Y.; Santhanam, M.; Kaladharan, G.; Ramanathan, S. Towards ternary binders involving limestone additions — A review. *Cem. Concr. Res.* **2021**, *143*, 106396, doi:10.1016/j.cemconres.2021.106396.
12. Hadji, T.; Guettala, S.; Quéneudec, M. Mix design of high performance concrete with different mineral additions. *World J. Eng.* **2021**, *18*, 767-779, doi:10.1108/WJE-12-2020-0650.
13. Marchetti, G.; Irassar, E. F.; Rahhal, V. F. Effects of packing density and water film thickness on fresh and hardened properties of ternary cement pastes. *Adv. Cem. Res.* **2020**, *32*, 444–455, doi:10.1680/jadcr.18.00133.
14. Escalante-García, J. I.; Sharp, J. H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, neat cements. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28*, 1245–1257, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00115-X.
15. Meddah, M. S.; Lmbachiya, M. C.; Dhir, R. K. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 193–205, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012.
16. Mounanga, P.; Khokhar, M. I. A.; El Hachem, R.; Loukili, A. Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler. *Mater. Struct. Constr.* **2011**, *44*, 437–453, doi:10.1617/s11527-010-9637-1.
17. Bijen, J. Benefits of slag and fly ash. *Constr. Build. Mater.* **1996**, *10*, 309–314, doi:10.1016/0950-0618(95)00014-3.
18. Kamali, M.; Ghahremaninezhad, A. Effect of glass powders on the mechanical and durability properties of cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *98*, 407–416, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.06.010.
19. Vieira, T.; Alves, A.; de Brito, J.; Correia, J. R.; Silva, R. V. Durability-related performance of concrete containing fine recycled aggregates from crushed bricks and sanitary ware. *Mater. Des.* **2016**, *90*, 767–776,

- doi:10.1016/j.matdes.2015.11.023.
20. Papadakis, V. G. Effect of fly ash on Portland cement systems. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1727–1736, doi:10.1016/S0008-8846(99)00153-2.
 21. Aliabdo, A. A.; Abd Elmoaty, A. E. M.; Aboshama, A. Y. Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *124*, 866–877, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.08.016.
 22. Escalante-García, J. I.; Sharp, J. H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part II, blended cements. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28*, 1259–1274, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00107-0.
 23. Tremiño, R. M.; Real-Herraiz, T.; Letelier, V.; Branco, F. G.; Ortega, J. M. Effects after 1500 hardening days on the microstructure and durability-related parameters of mortars produced by the incorporation of waste glass powder as a clinker replacement. *Sustain.* **2021**, *13*, 3979, doi:10.3390/su13073979.
 24. Andrade, C.; Alonso, C.; Arteaga, A.; Tanner, P. Methodology based on the electrical resistivity for the calculation of reinforcement service life. In *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, supplementary papers.*; Malhotra, V. M., Ed.; American Concrete Institute: Barcelona, Spain, 2000; pp. 899–915.
 25. de Grazia, M.T.; Deda, H.; Sanchez, L.F.M. The influence of the binder type and aggregate nature on the electrical resistivity of conventional concrete. *J. Build. Eng.* **2021**, *43*, 102540, doi:10.1016/j.jobe.2021.102540.
 26. García-Vera, V. E.; Tenza-Abril, A. J.; Saval, J. M.; Lanzón, M. Influence of crystalline admixtures on the short-term behaviour of mortars exposed to sulphuric acid. *Materials* **2018**, *12*, 82, doi:10.3390/ma12010082.
 27. AENOR UNE-EN 12504-4:2006. *Ensayos de hormigón en estructuras. Parte 4: Determinación de la velocidad de los impulsos ultrasónicos*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2006.



Sección Cuarta

Conclusiones

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



9

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**Conclusiones y futuras líneas de
investigación**

En este capítulo se exponen las principales conclusiones obtenidas tras el análisis de los resultados que se han expuesto y discutido a lo largo de la presente tesis doctoral, realizada por compendio de publicaciones, de acuerdo con lo establecido por la normativa de la Universidad de Alicante para la presentación de la tesis doctoral según esta modalidad.

Las conclusiones se presentan en cinco apartados diferenciados. Los tres primeros apartados corresponden al estudio a muy largo plazo de cada una de las adiciones analizadas en los artículos que constituyen el compendio de la presente tesis doctoral, manteniendo el criterio que se ha seguido en la elaboración de estos artículos. Seguidamente, se exponen las conclusiones de la comparativa realizada en el capítulo 7 de los resultados obtenidos para las tres adiciones estudiadas. Finalmente, se presentan las conclusiones de la investigación acerca del comportamiento de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones.

Asimismo, el capítulo finaliza proponiendo futuras líneas de investigación para seguir con la labor científica en el ámbito de la ingeniería que den continuidad a la investigación desarrollada en este trabajo, e indicando las publicaciones y comunicaciones a congresos derivadas de esta tesis.

9.1. Conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de vidrio

- Después de 1500 días de maduración, la microestructura de los morteros que incorporaban polvo de vidrio era más refinada que la observada para las muestras de referencia, de acuerdo con las distribuciones de poros por tamaño obtenidas mediante porosimetría de intrusión de mercurio, y con los resultados de los parámetros de espectroscopía de impedancia capacidad C_2

y resistencia R_2 . Además, se observó que la microestructura era más refinada a medida que aumentó el porcentaje de polvo de vidrio en los morteros.

- Este mayor refinamiento de la red porosa producido por el polvo de vidrio puede deberse a la actividad puzolánica de esta adición, tal como sugieren los resultados de análisis térmico diferencial, difracción y fluorescencia de rayos X realizados a la de 1500 días. El desarrollo de esta actividad puzolánica conllevaría un cierre progresivo de la microestructura, dando lugar a una mayor presencia de poros más finos.
- La fracción sólida y el volumen de poros en términos globales fueron muy similares tras algo más de 4 años de maduración en todos los morteros, independientemente de la incorporación de polvo de vidrio en ellos, como sugieren los resultados de porosidad total, determinada con porosimetría de intrusión de mercurio, así como la capacidad C_1 de espectroscopía de impedancia.
- La adición de polvo de vidrio no empeora el comportamiento de los morteros a muy largo plazo en relación con la absorción de agua tras inmersión.
- Los morteros con polvo de vidrio mostraron coeficientes de difusión de cloruros en estado estacionario más bajos que las muestras de referencia después de 1500 días. Además, este coeficiente se redujo a medida que se incrementó la proporción de polvo de vidrio en los morteros. Este buen comportamiento relacionado con la difusión de cloruros podría ser consecuencia de la estructura porosa más refinada producida por la adición de polvo de vidrio.
- En vista de los resultados obtenidos en esta parte de la tesis doctoral, la incorporación de un 10% y un 20% de polvo de vidrio como sustitución de un cemento tipo CEM I produce un comportamiento adecuado en los morteros después de aproximadamente 4 años de maduración, mejorando su microestructura y su resistencia al ingreso de cloruros, sin afectar a su absorción de agua.

9.2. Conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de polvo de ladrillo

- Los morteros con polvo de ladrillo mostraron un mayor refinamiento de la red porosa tras 1500 días de maduración que los morteros de referencia sin adición, de acuerdo con los resultados de varios parámetros obtenidos con espectroscopía de impedancia (capacidad C_2 y resistencia R_2) y porosimetría de intrusión de mercurio (distribuciones de poros por tamaño y porcentaje de mercurio retenido al final del ensayo).
- La proporción de poros más finos era mayor a medida que era más elevado el contenido de polvo de ladrillo en los morteros. Esto se debería principalmente a la actividad puzolánica de esta adición, como confirmaron los resultados de los ensayos de análisis térmico diferencial, difracción y fluorescencia de rayos X realizados a la edad de 1500 días. Además, el efecto de relleno o filler del polvo de ladrillo también contribuiría a este refinamiento de la microestructura.
- Después de aproximadamente 4 años, los resultados de la porosidad total y de la capacidad C_1 de espectroscopía de impedancia revelaron que la fracción sólida global y el volumen de poros en los morteros son muy similares, independientemente del contenido de polvo de ladrillo.
- La incorporación de polvo de ladrillo mejoró el coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario de los morteros al cabo de 1500 días de maduración. Este mejor comportamiento estaría directamente relacionado con el mayor refinamiento de los poros producido por la actividad puzolánica de esta adición, en combinación con su efecto de relleno o filler.
- La absorción de agua tras inmersión a muy largo plazo era similar para todos los morteros estudiados, lo que sugeriría que su volumen de poros era

también relativamente similar, estando en consonancia con los resultados de porosidad total y de la capacidad C_1 .

- De acuerdo con los resultados observados en esta parte de la tesis doctoral, la adición de un 10% y un 20% de polvo de ladrillo como reemplazo de un cemento tipo CEM I, mejoraría globalmente el comportamiento de los morteros al cabo de 4 años de edad, en comparación con el mortero de referencia, especialmente en lo que se refiere al desarrollo de la estructura porosa y a la difusión de iones cloruro.

9.3. Conclusiones del estudio a muy largo plazo de la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad de morteros con adición de cenizas volcánicas

- En vista de los resultados de los parámetros de impedancia capacidad C_2 y resistencia R_2 , así como de las distribuciones de poros por tamaño determinadas mediante porosimetría de intrusión de mercurio, se observó que los morteros con adición de ceniza del volcán Calbuco mostraban una red de poros más refinada tras 1500 días de maduración que las probetas de referencia. Este mayor refinamiento de la microestructura producido por la incorporación de ceniza del volcán Calbuco podría deberse al desarrollo de la actividad puzolánica de esta adición a muy largo plazo, como indicaron los resultados de los ensayos de análisis térmico diferencial, difracción y fluorescencia de rayos X.
- La porosidad y la fracción sólida global eran muy similares para todos los morteros estudiados en esta parte de la tesis a la edad de 1500 días, independientemente de la presencia de ceniza volcánica en el mortero, como mostraron los resultados de porosidad total, obtenida por porosimetría de mercurio, y los de la capacidad C_1 de espectroscopía de impedancia.

- El uso de morteros con ceniza del volcán Calbuco produjo una reducción del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario tras aproximadamente 4 años de edad comparado con los morteros de referencia sin esta adición. Además, este parámetro se redujo a medida que aumentó el porcentaje de ceniza volcánica en el mortero. Esta mejora en el comportamiento en cuanto a la difusión de cloruros estaría ligada a la red de poros más refinada causada por la adición de ceniza volcánica en los morteros.
- La incorporación de ceniza volcánica no afectó notablemente al comportamiento de los morteros en relación a la absorción de agua tras inmersión a muy largo plazo, lo que sugeriría que el volumen global de poros es bastante parecido para todas las series analizadas.
- En base a los resultados obtenidos en esta parte de la tesis doctoral, se puede indicar que la sustitución de un 10% y del 20% de un cemento tipo CEM I por ceniza del volcán Calbuco tendría efectos beneficiosos en el comportamiento de los morteros tras algo más de 4 años de maduración, en particular en lo que atañe al desarrollo de su microestructura y a la resistencia a la penetración de cloruros, sin influir considerablemente en su comportamiento frente a la absorción de agua.

9.4. Conclusiones de la comparativa entre los efectos a muy largo plazo de las adiciones estudiadas

- Por lo general, la porosidad total, la capacidad C_1 y la absorción de agua tras inmersión eran relativamente similares en todas las series analizadas, con independencia del contenido de adición. Esto mostraría que no hay diferencias significativas en lo referente a la fracción sólida total y al volumen global de poros a muy largo plazo entre los diferentes morteros.
- Todos los morteros que incorporaban alguna de las adiciones estudiadas en este trabajo presentaron un mayor refinamiento de la microestructura que

los morteros de referencia, lo cual se debería a la actividad puzolánica de estas adiciones. Esto se observó en las distribuciones de poros por tamaño, en el porcentaje de mercurio retenido al finalizar el ensayo de porosimetría de intrusión de mercurio y en los parámetros de espectroscopía de impedancia capacidad C_2 y resistencia R_2 .

- Este refinamiento de la microestructura era mayor a medida que se aumentaba el porcentaje de adición como reemplazo de un cemento tipo CEM I. Se ha observado que el incremento en el contenido de adición tendría un mayor efecto en la microestructura en los morteros con polvo de vidrio.
- El porcentaje de poros con diámetros inferiores a 100 nm (rangos <10 nm y 10-100 nm) era bastante similar para todos los morteros con adición, independientemente de cuál sea ésta. Sin embargo, la proporción de poros con tamaños menores a 10 nm era notablemente mayor en los morteros con polvo de ladrillo para ambos porcentajes de sustitución estudiados. Esto se podría deber a la combinación del efecto de relleno o filler del polvo de ladrillo con su actividad puzolánica, dando lugar a un mayor refinamiento de la red porosa. Las distribuciones de poros por tamaño y los resultados del porcentaje de mercurio retenido, capacidad C_2 y resistencia R_2 coinciden en este punto.
- Los morteros con ceniza del volcán Calbuco, para ambos porcentajes de reemplazo estudiados, presentaron un refinamiento de la estructura porosa ligeramente mayor que los contenían polvo de vidrio. Concretamente, esto se observó más claramente en las distribuciones de poros por tamaño y en la capacidad C_2 , mientras que fue menos notable en la resistencia R_2 .
- En lo que respecta al coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, todos los morteros con adiciones mejoraron al de referencia, mostrando un comportamiento muy adecuado, con valores relativamente bajos de este parámetro. Esto se relacionaría con la mayor proporción de poros más finos causada por el desarrollo de las reacciones puzolánicas de

las adiciones estudiadas. Además, este parámetro se redujo al incrementar el porcentaje de adición en la muestra, siendo esta reducción un poco más destacable en los morteros con ceniza volcánica.

- El coeficiente de difusión de cloruros fue más bajo en las series con polvo de ladrillo que en el resto, lo cual sería coherente con los resultados de caracterización de la microestructura, estando ese resultado directamente relacionado con la actividad puzolánica y el efecto de relleno de esta adición.
- Respecto a los coeficientes de difusión a muy largo plazo de la series con ceniza volcánica y polvo de vidrio, este parámetro era menor en el caso de incorporar ceniza, aunque las diferencias entre ambas adiciones fueron relativamente pequeñas. Esto coincidiría con el refinamiento algo más elevado de la microestructura observado para los morteros con ceniza volcánica en comparación con los que incorporaban polvo de vidrio.
- De acuerdo con la comparativa de los efectos de las adiciones estudiadas, resulta de interés destacar el buen comportamiento en general mostrado a muy largo plazo por los morteros que incorporaban hasta un 20% de polvo de ladrillo, polvo de vidrio y ceniza procedente de la última erupción del volcán Calbuco como reemplazo de un cemento tipo CEM I, especialmente en lo que se refiere al refinamiento de la microestructura y a la resistencia al ingreso de cloruros, sin que se observara un empeoramiento notable de otros de los parámetros analizados en este trabajo.
- En vista de los resultados obtenidos para las tres adiciones estudiadas, el polvo de ladrillo parece ser la que trae consigo una mayor mejora de la red porosa y durabilidad de los morteros, lo cual se puede deber a la combinación de su actividad puzolánica con el efecto de relleno o filler producido por esta adición.

9.5. Conclusiones de la investigación acerca del comportamiento de morteros elaborados con mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones

- Los morteros analizados mostraron en general un progresivo refinamiento de la microestructura con el tiempo, como sugiere el aumento de la proporción de poros más finos observado mediante porosimetría de intrusión de mercurio, así como el incremento de la resistividad eléctrica. Este progresivo refinamiento de los poros se debería principalmente al desarrollo de la hidratación de la escoria y el clínker y a las reacciones puzolánicas del polvo de ladrillo, las cenizas volantes y el polvo de vidrio, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante análisis térmico diferencial.
- La microestructura fue más refinada en los morteros ternarios que en los morteros de referencia sin adiciones, como revelaron las distribuciones de poros por tamaño y los resultados de la resistividad eléctrica. Esto podría deberse a los efectos de las reacciones de hidratación y puzolánicas de la mayoría de las adiciones incorporadas a los morteros ternarios, así como al efecto de filler o relleno producido por las adiciones de caliza y polvo de ladrillo.
- Las resistencias mecánicas y la velocidad de impulsos ultrasónicos de los morteros aumentaron en general con el tiempo, siendo estos resultados compatibles con el progresivo refinamiento de los poros observado la caracterización de la microestructura.
- Los morteros ternarios en los que se combinaron dos adiciones activas (polvo de ladrillo con escoria de alto horno, ceniza volante y polvo de vidrio, respectivamente) mostraron un mayor refinamiento de la microestructura y una mayor resistividad eléctrica a largo plazo. Además, su resistencia a compresión y su velocidad de impulsos ultrasónicos fueron relativamente similares o incluso superiores a las observadas en el mortero de referencia. Esto podría explicarse a causa de la actividad hidráulica de la escoria y al

carácter puzolánico de la ceniza volante y el polvo de vidrio, los cuales producirían efectos sinérgicos con la actividad puzolánica y el efecto de filler o relleno del polvo de ladrillo, dando lugar a una mejora en la red porosa y comportamiento de los morteros.

- El mortero ternario que combinaba las adiciones de caliza y polvo de ladrillo mostraba a edades elevadas un menor refinamiento de la microestructura, una menor resistividad eléctrica, una menor resistencia a compresión y unos valores más bajos de velocidad de impulsos ultrasónicos, en comparación con los morteros ternarios que incorporaban dos adiciones activas (polvo de ladrillo junto con escoria de alto horno, ceniza volante o polvo de vidrio). Esto se podría justificar en base al carácter inerte de la adición de caliza, careciendo de actividad hidráulica o puzolánica.

9.6. Futuras líneas de investigación

Esta tesis expone el comportamiento de morteros con nuevas adiciones de polvo de vidrio, polvo de ladrillo y ceniza volcánica a largo plazo, más de 4 años de estudio (1500 días), en un ambiente óptimo estándar de laboratorio (20°C y 100% de humedad relativa), en relación a su microestructura y durabilidad. Los buenos resultados obtenidos muestran la conveniencia de seguir estudiando este tipo de morteros exponiéndolos a una serie de ambientes representativos de diferentes condiciones climáticas para compararlas con el comportamiento de los cementos analizados en la presente tesis. Estos ambientes podrían consistir en condiciones no óptimas de laboratorio, con temperaturas y humedades relativas controladas, así como en la exposición a condiciones atmosféricas reales.

Por otra parte, otra futura línea de investigación, sería el estudio de hormigones con estas adiciones, de este modo, se analizaría la interacción de la adición con áridos de mayor tamaño y su comportamiento a largo plazo. En relación a la investigación con morteros ternarios iniciada en la parte final esta tesis doctoral, se podría dar continuidad con el estudio de su comportamiento a edades más elevadas

de maduración y con el estudio de otras mezclas con diferentes porcentajes de clínker y adiciones, pudiendo incluso ampliarse a la caracterización de hormigones con mezclas ternarias que incorporen alguna de las nuevas adiciones estudiadas en esta tesis doctoral.

Finalmente, resaltar el hecho de que entre las adiciones estudiadas, se haya analizado la influencia en la microestructura y durabilidad en morteros en los que se ha sustituido una parte del clínker por cenizas del volcán Calbuco, en Chile. Estos resultados podrían servir como base y punto de partida de nuevos estudios con morteros con adición de cenizas provenientes del volcán de La Palma. La erupción volcánica, que se inició el 19 de septiembre de 2021, ha generado toneladas de cenizas que se distribuyen por gran parte de la isla y que han cubierto zonas urbanizadas. Estas cenizas están siendo retiradas y acopiadas sin un destino específico. Su empleo como adición, podría dotar de un valor y uso a un desecho, además de mejorar las propiedades de los morteros en los que se empleasen.

9.7. Publicaciones y comunicaciones a congresos relacionadas con este trabajo

Durante el desarrollo de la investigación realizada en la presente tesis doctoral, junto a la publicación de los tres artículos que forman la tesis por compendio, también se ha publicado un artículo más, que como se ha indicado al principio del capítulo 8, contiene los resultados obtenidos en el estudio de mezclas ternarias que combinan el polvo de ladrillo con otras adiciones. Según se explicó, la aceptación de este artículo fue posterior a la solicitud de presentación de la presente tesis doctoral por compendio de publicaciones, por lo que el artículo no pudo ser incluido en el compendio. Este artículo se titula "*Microstructure and mechanical properties of ternary mortars with brick powder, glass powder, slag, fly ash, and limestone*", fue aceptado para su publicación en la revista "*International Journal of Applied Ceramic Technology*" (ISSN 1744-7402) en enero de 2022 (<https://doi.org/10.1111/ijac.14012>) y sus autores son R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier y J.M. Ortega. En el momento

de depositar la tesis, aunque se encuentra en espera de ser publicado en los próximos números de la revista, ya está disponible online.

Además, se han llevado a cabo las siguientes comunicaciones a congresos:

- Autores: R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega.
Título: Microstructural and durability effects in mortars after 1500 hardening days regarding the addition of volcanic powder of the Calbuco volcano (Chile) as clinker replacement.
Tipo de participación: Ponencia.
Congreso: 1st International Electronic Conference on Applied Sciences.
Lugar de celebración: Online.
Fecha: 10-30 Noviembre 2020.
- Autores: R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega.
Título: Influence of waste glass powder addition in the microstructure and durability of mortars in the very long term.
Tipo de participación: Ponencia.
Congreso: 1st Corrosion and Materials Degradation Web Conference.
Lugar de celebración: Online.
Fecha: 17-19 Mayo 2021.
- Autores: R.M. Tremiño, T. Real-Herraiz, V. Letelier, J.M. Ortega.
Título: Very long-term effects of waste brick powder addition on the microstructure and durability of mortars.
Tipo de participación: Ponencia.
Congreso: II International Congress on Vitrification, Geopolymerization, Wastes Management, Green Cements and Circular Economy (VITROGEOWASTES 2021).
Lugar de celebración: Baeza (España).
Fecha: 24-26 Mayo 2021.

