

UNIVERSIDAD CENTRAL “MARTA ABREU” DE LAS VILLAS  
FACULTAD DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y COMPUTACIÓN  
GRUPO DE FÍSICA DE LOS MATERIALES  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



# Caracterización y evaluación de residuos agrícolas cubanos como materiales puzolánicos

Tesis presentada en opción al título de Licenciado en Física

**Autor:** Manuel Alejandro Lefrán Torres

**Tutor:** Dr. Ernesto Villar Cociña

Santa Clara, Cuba, 2014

## **DEDICATORIA**

- ✓ A mi madre, por haber inculcado en mí la fe de vencer los mayores obstáculos.
- ✓ A mi familia, por ser tan importante en mi vida y estar presente en todo momento.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera agradecer a todas aquellas personas que han contribuido de una forma u otra en el desarrollo de este trabajo de diploma, particularmente a mi tutor Dr. Ernesto Villar Cociña por su ayuda y apoyo incondicional en el desarrollo de este trabajo. A mi familia, por estar a mi lado siempre que lo he necesitado, brindándome apoyo y seguridad, en especial a mis padres Julia y Lázaro. A mi novia Claudia, por su apoyo en todo momento.

## RESUMEN

En este trabajo se caracteriza cualitativa y cuantitativamente las cenizas de hojas de bambú cubano que fueron obtenidas calcinando las hojas a 500°C durante una hora en un horno eléctrico de laboratorio y las cenizas de bagazo de caña de azúcar cubano calcinado en las calderas del central. Para el seguimiento de la cinética de reacción de ambos residuos se utilizó el método de conductividad eléctrica dada su sencillez y eficacia. Se calcularon los parámetros cinéticos de la reacción puzolánica de ambos residuos mediante la aplicación de un modelo cinético-difusivo. Los parámetros cinéticos que caracterizaron los procesos (en particular, la constante de velocidad de reacción y el coeficiente de difusión) fueron calculados mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales obtenidos en el ensayo de conductividad eléctrica. Otras técnicas experimentales, como la fluorescencia de rayos X, la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido fueron también empleadas para la caracterización.

Los resultados obtenidos mostraron que ambos residuos están formados principalmente por sílice en estado amorfo y que ambas cenizas consumieron el hidróxido de calcio presente en la solución puzolana/HC. En el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) se aprecia en ambos materiales la presencia de fases tipo silicato de calcio hidratado (C-S-H), lo anterior muestra que ambos materiales presentan buena actividad puzolánica. Esto se ratificó con el cálculo de la constante de velocidad de reacción para ambas muestras, lo cual mostró una alta reactividad para ambos materiales de  $2.33 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  y  $5.34 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  para las cenizas de hojas de bambú (CHBC) y las cenizas de bagazo de caña de azúcar procedentes de las calderas del central azucarero (CBCAC) respectivamente.

**Palabras Clave:** cenizas de hojas de bambú, cenizas de bagazo de caña de azúcar, cinética de reacción puzolánica, actividad puzolánica, modelo cinético-difusivo.

## **TABLA DE CONTENIDOS**

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN .....   | 9  |
| CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES .....   | 12 |
| 1.1 Tipos de cementos .....  | 12 |
| 1.1.1 El Cemento Portland .....  | 13 |
| 1.1.2 Problemas ambientales derivados de la fabricación y uso del cemento .....                                  | 14 |
| 1.2 Uso de adiciones reactivas en los cementos .....   | 15 |
| 1.2.1 Tipos de adiciones reactivas .....   | 15 |
| 1.2.2 Actividad puzolánica .....   | 17 |
| 1.2.3 Adiciones reactivas más empleadas. Sus características y limitaciones de uso en países en desarrollo ..... | 18 |
| 1.2.3.1 El humo de sílice .....  | 18 |
| 1.2.3.2 Las cenizas volantes .....   | 19 |
| 1.2.3.3 Las escorias siderúrgicas de alto horno .....  | 20 |
| 1.2.4 Residuos agroindustriales .....  | 21 |
| 1.2.4.1 Cenizas de bagazo de caña de azúcar (CBCA) .....   | 22 |
| 1.2.4.2 Cenizas de paja de caña de azúcar (CPCA) .....   | 23 |
| 1.2.4.3 Cenizas de cáscara de arroz (CA) .....   | 24 |
| 1.2.4.4 Residuos del maíz .....  | 24 |
| 1.2.4.5 Un residuo agrícola prometedor: cenizas de residuos del bambú .....                                      | 25 |
| 1.3 Métodos de evaluación de la actividad puzolánica .....   | 26 |
| 1.3.1 Método Conductimétrico .....   | 28 |
| 1.4 Modelos más usados para el estudio de la cinética de reacción puzolánica .....                               | 29 |
| 1.4.1 Generalidades .....  | 29 |
| 1.4.2 Modelos para el estudio de la cinética de reacción puzolánica .....  | 31 |
| 1.4.3 Modelos clásicos empleados para el ajuste de las cinéticas puzolana-cal .....                              | 32 |
| CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS .....   | 37 |
| 2.1 Cenizas de hojas de bambú cubano (CHBC) .....  | 37 |
| 2.1.1 Recopilación y preparación del residuo .....   | 37 |
| 2.1.2 Composición química y mineralógica de las CHBC .....   | 37 |
| 2.2 Cenizas de bagazo de caña de azúcar calcinadas en la caldera del central (CBCAC) .....                       | 38 |
| 2.2.1 Recopilación y preparación del residuo .....   | 38 |
| 2.2.2 Composición química y mineralógica de las CBCAC .....  | 38 |
| 2.3 Preparación de la Solución .....   | 39 |
| 2.4 Método de actividad puzolánica. Método conductimétrico .....   | 40 |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.5 Modelo matemático. Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción puzolánica.....   | 42        |
| <b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>  | <b>44</b> |
| 3.1 Cenizas de hojas de bambú cubano CHBC.....  | 44        |
| 3.1.1 Actividad Puzolánica.....   | 44        |
| 3.1.2 Morfología de los productos de reacción. Análisis con MEB.....  | 45        |
| 3.1.3 Aplicación del modelo matemático. Determinación de los parámetros cinéticos.....  | 46        |
| 3.2 Cenizas de bagazo de caña de azúcar calcinadas en la caldera del central (CBCAC).....   | 48        |
| 3.2.1 Actividad puzolánica.....   | 48        |
| 3.2.2 Morfología de los productos iniciales y después de la reacción. Análisis con MEB.....   | 48        |
| 3.2.2.1 Morfología de las cenizas iniciales.....  | 50        |
| 3.2.3 Caracterización cuantitativa de la actividad puzolánica. Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción puzolánica..... | 52        |
| 3.3 Comparación entre ambos residuos puzolánicos.....   | 53        |
| 3.3.1 Composición química.....  | 53        |
| 3.3.2 Composición mineralógica.....   | 53        |
| 3.3.3 Actividad puzolánica.....   | 55        |
| 3.3.4 Análisis morfológico por MEB.....   | 56        |
| 3.3.5 Caracterización cuantitativa de la actividad puzolánica.....  | 56        |
| <b>CONCLUSIONES.....</b>  | <b>57</b> |
| <b>RECOMENDACIONES.....</b>   | <b>58</b> |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>59</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1. Clasificación de las puzolanas propuesta por Massazza .....   | 17 |
| Figura 1.2. Foto tomada a una montaña de bagazo de caña de azúcar .....   | 22 |
| Figura 1.3. Modelos para reacciones $A_{(L)} + bB_{(S)} \rightarrow E_{(L)} + F_{(S)}$ . .....  | 31 |
| Figura 1.4. Desarrollo de la reacción entre dos reactivos sólidos A y B de iguales superficies de contacto y la formación del producto de reacción AB.....  | 32 |
| Figura 1.5. Esquema del desarrollo de una reacción en una partícula sólida de forma esférica. ....  | 34 |
| Figura 2.1. Foto de una hoja de bambú.....  | 37 |
| Figura 2.2. Patrón de DRX de las CHBC .....   | 38 |
| Figura 2.3. Patrón de DRX de las CBCAC .....  | 39 |
| Figura 2.4. Foto del ensayo de Conductimetría.....  | 40 |
| Figura 2.5. Perfil de concentraciones en un granulo esférico (Modelo del núcleo menguante). ....  | 42 |
| Figura 3.1. Curva de conductividad vs tiempo de reacción para la muestra de CHBC calcinado a 500°C .....  | 44 |
| Figura 3.2. (a) Micrografía MEB a 10000x de CHBC calcinadas a 500 °C después haber reaccionado con el HC; (b) a) Micrografía MEB a 20000x de CHBC calcinadas a 500 °C después haber reaccionado con el HC; (c) Microanálisis de la zona correspondiente a los C-S-H señalados en (a)..... | 45 |
| Figura 3.3. Pérdida relativa de conductividad versus tiempo de reacción para la CHBC calcinada a 500°C.. ....   | 47 |
| Figura 3.4. Curva de conductividad vs tiempo de reacción para la muestra de CBCAC .....   | 48 |
| Figura 3.5. Fotografía tomada del microscopio electrónico de barrido utilizado en esta investigación. ....  | 49 |
| Figura 3.6. Fotografía tomada de la quema de bagazo en una caldera de central.....  | 49 |
| Figura 3.7. Macrografías MEB.....   | 51 |
| Figura 3.8. Micrografía de CBCAC después de la reacción .....   | 51 |
| Figura 3.9. Pérdida relativa de conductividad versus tiempo de reacción para la CBCAC.....  | 52 |
| Figura 3.10. Patrones de DRX de las muestras: a) CHBC, b) CBCAC.....  | 54 |
| Figura 3.11. Curva de conductividad vs tiempo de reacción; (a) muestra de CHBC; (b) muestra de CBCAC.....   | 55 |

## LISTA DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1.1. Tipo de cemento y composiciones (UNE 80 301:1996).....  | 13 |
| Tabla 1.2. Composición química del clinker (% en masa).....  | 14 |
| Tabla 1.3. Composición de los gases emitidos por el horno. ....  | 15 |
| Tabla 2.1. Composición química de las CHBC y CBCAC .....   | 39 |
| Tabla 3.1. Constante de velocidad de reacción, parámetro $\tau$ , $C_{corr.}$ y parámetros estadísticos para la CHBC calcinada a 500°C. .... | 47 |
| Tabla 3.2. Constante de velocidad de reacción, parámetro $\tau$ , $C_{corr.}$ y parámetros estadísticos para la CBCAC.....                   | 53 |
| Tabla 3.3. Constantes de velocidad de reacción, parámetros $\tau$ , $C_{corr.}$ , y parámetros estadísticos para la CBCAC.....               | 56 |

## INTRODUCCIÓN

El cemento Portland, resultado innegable del desarrollo histórico de la humanidad, es en la actualidad uno de los materiales más empleados en la sociedad moderna. Su demanda se incrementa conforme aumenta la población mundial. Su uso universal en casi todos los trabajos de la construcción, la posibilidad de su producción industrial masiva y los buenos resultados obtenidos en sus aplicaciones han sido las causas de que hoy en día este aglomerante artificial haya desplazado a todos los que le antecedieron.

Por ejemplo, se estima que la producción mundial de hormigón fabricado con cemento Portland sobrepasa los 5.5 billones de toneladas anuales.

En ese sentido, la producción de cemento tiene gran importancia en el nivel de desarrollo de cualquier país, dado que el sector de la construcción es responsable de grandes aportaciones económicas y sociales (representa en el entorno del 10% del Producto Interior Bruto de los países occidentales) a través de la producción de bienes y servicios.

Sin embargo, también ha resultado ser uno de los principales responsables de la degradación ambiental del planeta. Por un lado, por la explotación intensiva de recursos no renovables (materias primas y combustibles fósiles), y por otro lado, por la emisión de importantes volúmenes de gases con efecto invernadero (metano, óxido nitroso, hexafluoruro de azufre, hidro/perfluorcarbonos y dióxido de carbono) (Villar Cociña, 2011). El alto consumo energético y los grandes volúmenes de emisiones de gases de efecto invernadero se convierten en amenazas a la sostenibilidad de la producción de este aglomerante en los próximos años. La producción de cemento, en particular, es responsable de aproximadamente un 7% del total de las emisiones de CO<sub>2</sub> en el mundo.

Por este motivo, una de las principales líneas de investigación en esta área lo constituye la sustitución parcial del clinker portland por otros materiales con propiedades cementantes (minerales naturales, materiales procedentes de desechos industriales y subproductos agroindustriales), con el fin de reducir los aspectos negativos, y en consecuencia propiciar ventajas energéticas, económicas y medioambientales.

En estos momentos el uso de adiciones reactivas al cemento (puzolanas) es una práctica utilizada en todo el mundo, por los beneficios económicos, tecnológicos y ambientales que esto representa.

Es por ello que este trabajo está enfocado en la caracterización de residuos agro-industriales cubanos como materiales puzolánicos.

### **OBJETIVO GENERAL:**

Caracterizar y evaluar materiales puzolánicos provenientes de residuos agrícolas, fundamentalmente residuos de la caña de azúcar y del bambú calcinados, sobre la base del estudio de la cinética de reacción y el desarrollo y aplicación de modelos matemáticos que permitan la determinación de los parámetros cinéticos en las reacciones puzolánicas (constantes de velocidad de reacción y coeficientes de difusión fundamentalmente), lo que permite una valoración más completa del proceso y la evaluación certera de la actividad puzolánica de estos materiales.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Estudiar la actividad puzolánica de los productos seleccionados, mediante la aplicación del método conductimétrico de valoración puzolánica y la evaluación cualitativa de los resultados.
- Estudiar la cinética de reacción en el sistema puzolana-hidróxido de calcio – agua: estabilización de las fases hidratadas con el tiempo de reacción, con el empleo de otras técnicas tales como: DRX, FRX y MEB.
- Aplicar el modelo cinético-difusivo de Villar Cociña para la caracterización de la reacción puzolánica bajo régimen cinético, difusivo y cinético difusivo para describir los procesos en el sistema bajo estudio y el análisis cuantitativo y comparación de la actividad puzolánica de los materiales.
- Determinar los parámetros cinéticos de las puzolanas para la evaluación de la actividad puzolánica y los mecanismos de la reacción.

El trabajo se estructuró en tres capítulos, en el primero se aborda el estado del arte sobre los diferentes tipos de cementos, haciendo énfasis en el cemento Portland. También se habla sobre las adiciones reactivas (puzolanas) más empleadas a nivel mundial, analizando principalmente sus ventajas y desventajas. Posteriormente se resume lo relacionado con los residuos agroindustriales utilizados como aditivos al cemento, para finalmente presentar los métodos y modelos matemáticos más empleados en la caracterización de materiales puzolánicos.

El segundo capítulo trata sobre la recopilación y preparación de los residuos, así como el análisis químico y mineralógico por fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX) respectivamente, realizado a los materiales estudiados. Posteriormente se describe el método de conductividad eléctrica usado en esta investigación para el seguimiento de la cinética de reacción puzolánica y finalmente se analizan los aspectos más importantes del modelo cinético-difusivo utilizado en este trabajo.

El tercer capítulo recoge los resultados y la discusión del ensayo conductimétrico, de los estudios morfológico realizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) y del ajuste del modelo cinético-difusivo a las datas experimentales, para el cálculo de los parámetros cinéticos (constante de velocidad de reacción y coeficiente de difusión). Finalmente se realizó una comparación de los materiales estudiados teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos en este trabajo.

Por último, en las conclusiones se presentan los principales resultados relacionados con la caracterización de los materiales estudiados, y se dan algunas recomendaciones para perfeccionar el trabajo y darle continuidad a la investigación.

#### **Novedad científica del trabajo**

Se presenta la caracterización puzolánica tanto cualitativa como cuantitativa de los residuos agrícolas cubanos CHBC y CBCAC, lo cual es un tema novedoso. Se obtienen además las constantes cinéticas de velocidad de reacción para estos materiales, lo cual no se encuentra reportado en la literatura internacional.

## **CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES**

Los materiales cementantes han sido empleados por la humanidad prácticamente desde sus inicios, las primeras referencias que se tiene de su uso se remontan a la civilización Egipcia (3000 ANE), en la que se usaba barro mezclado con paja para pegar ladrillos. Simultáneamente, pero en otro lado del mundo, los chinos usaban ya materiales cementantes para construir la Gran Muralla China.

Por la importancia que tienen estos materiales en el desarrollo de la sociedad en el presenta capítulo se expone una panorámica de los materiales cementantes, ventajas y desventajas de su uso, adiciones reactivas más usadas, los residuos agro-industriales usados como puzolanas, así como los métodos y modelos matemáticos para la caracterización de estos materiales.

### **1.1 Tipos de cementos**

Según la UNE 80 301:1996 el cemento es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en virtud de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua. Los cementos comunes se subdividen en 5 tipos principales: cemento Portland, cementos Portland compuestos, cementos de horno alto, cementos puzolánicos y cemento compuesto. La composición de estos cementos se muestra en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Tipo de cemento y composiciones (UNE 80 301:1996)

| Tipo de cemento | Denominación                        | Designación CEM       |                |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------------|----------------|
| CEM I           | Cemento Pórtland                    | I                     |                |
| CEM II          | Cemento Portland con escoria        | II/A-S<br>II/B-S      |                |
|                 | Cemento Portland con humo de sílice | II/A-D                |                |
|                 | Cemento Portland con puzolana       | II/A-P<br>II/B-P      |                |
|                 | Cemento Portland con ceniza volante | II/A-V<br>II/B-V      |                |
|                 | Cemento Portland con caliza         | II/A-L                |                |
|                 | Cemento Portland Mixto              | II/A-M<br>II/B-M      |                |
|                 | CEM III                             | Cemento de horno alto | III/A<br>III/B |
|                 |                                     |                       | III/B          |
| CEM IV          | Cemento Puzolánico                  | IV/A<br>IV/B          |                |
|                 |                                     | IV/B                  |                |
| CEM V           | Cemento Compuesto                   | V/A                   |                |

### 1.1.1 El Cemento Portland

El cemento Portland es el conglomerante hidráulico más extensamente utilizado y de mayor producción en el mundo. Su fabricación es un proceso complejo, en el que materias primas con escaso valor se transforman en un material de elevadas prestaciones tecnológicas.

La fabricación del cemento es un proceso industrial que se realiza en instalaciones de gran escala. Básicamente su fabricación según Sanjuán B. et al. (2004) consiste en:

1. Obtención, almacenamiento y preparación de materias primas (caliza, marga, arcilla) que son finamente molidas para obtener el crudo. Las operaciones de extracción incluyen perforación de rocas, voladuras, excavaciones, acarreo y trituración. Las materias primas empleadas en pequeñas cantidades se almacenan en silos o tolvas.
2. Almacenamiento y preparación de combustibles.
3. Cocción del crudo en un horno rotatorio hasta temperaturas de 1450 ° C, para la obtención de clínker de cemento. Los cuatro procesos para la fabricación del

cemento son: seco, semi-seco, semi-húmedo y húmedo. La elección del mismo viene determinada por el estado de las materias primas.

4. Molienda conjunta del clínker con otros componentes (cenizas volantes, escoria, puzolana y yeso). El yeso se añade al clínker para controlar las reacciones iniciales de hidratación y prevenir el fraguado relámpago.
5. Almacenamiento, ensacado y expedición del cemento.

La composición química del clínker del cemento Portland se muestra en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2** Composición química del clínker (% en masa). (Sanjuán B. et al. 2004)

| Fases                         | Fórmula   | Abrev.                           | Rango   | Valor medio |
|-------------------------------|---|----------------------------------|---------|-------------|
| Silicato tricálcico (alita)   | $3\text{CaOSiO}_2$  | $\text{C}_3\text{S}$             | 46-79   | 61          |
| Silicato bicálcico (belita)   | $2\text{CaOSiO}_2$  | $\text{C}_2\text{S}$             | 5-30    | 15          |
| Ferritoaluminato tetracálcico | $4\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ | $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})$ | 4-16    | 8           |
| Aluminato tricálcico          | $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$                                 | $\text{C}_3\text{A}$             | 6-18    | 12          |
| Cal libre                     | $\text{CaO}$  | C                                | 0,1-4   | 1           |
| Periclasa                     | $\text{MgO}$  | M                                | 0,7-1,5 | 1,5         |

### 1.1.2 Problemas ambientales derivados de la fabricación y uso del cemento

Los aspectos ambientales más importantes de la fabricación de cemento son el consumo energético (Son necesario 2900 MJ de energía térmica y 100 kWh de energía eléctrica para producir una tonelada de cemento Portland) y la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero (metano, óxido nitroso, hexafluoruro de azufre, hidro/perfluorcarbonos y dióxido de carbono)(Villar Cociña, 2011).

El foco más importante de emisión a la atmósfera por chimenea es el horno del clínker. Estas emisiones provienen de las materias primas y de los combustibles. Los principales constituyentes de los gases de salida de un horno de cemento son nitrógeno del aire de combustión,  $\text{CO}_2$  de la descarbonatación del  $\text{CaCO}_3$  (La producción de cemento, en particular, es responsable de aproximadamente un 7% del total de las emisiones de  $\text{CO}_2$  en el mundo), vapor de agua y oxígeno del proceso de combustión (Tabla 1.3).

**Tabla 1.3** Composición de los gases emitidos por el horno. (Sanjuán B. et al. 2004)

| Compuesto                             | % en volumen |
|---------------------------------------|--------------|
| Nitrógeno (N <sub>2</sub> )           | 45-66        |
| Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) | 11-29        |
| Agua (H <sub>2</sub> O)               | 10-39        |
| Oxígeno (O <sub>2</sub> )             | 4-12         |
| Resto (incluidos contaminantes)       | < 1          |

También se encuentran otras emisiones como el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), los óxidos de nitrógeno, las partículas (polvo), el monóxido de carbono (CO) y los compuestos orgánicos volátiles (COV). El contenido de los dos últimos varía en función de las condiciones de combustión y del contenido de materia orgánica en las materias primas.

Los volúmenes habituales de gases emitidos por el horno de clínker varían normalmente entre 1700 y 2500 m<sup>3</sup> por tonelada clínker para todos los tipos de hornos (Sanjuán B. et al. 2004).

## **1.2 Uso de adiciones reactivas en los cementos**

Una de las prioridades del sector cementero es la búsqueda de cementos más eco-eficientes y respetuosos con el medioambiente. Para ello, los esfuerzos se dirigen hacia la fabricación de cementos con mayores contenidos de adiciones reactivas.

Las adiciones reactivas son materiales que reaccionan con la cal (hidróxido de calcio) que se produce en la reacción de hidratación del cemento. También existen otros materiales denominados inertes que pueden adicionarse al cemento con otros fines que no sea el consumo de cal.

### **1.2.1 Tipos de adiciones reactivas**

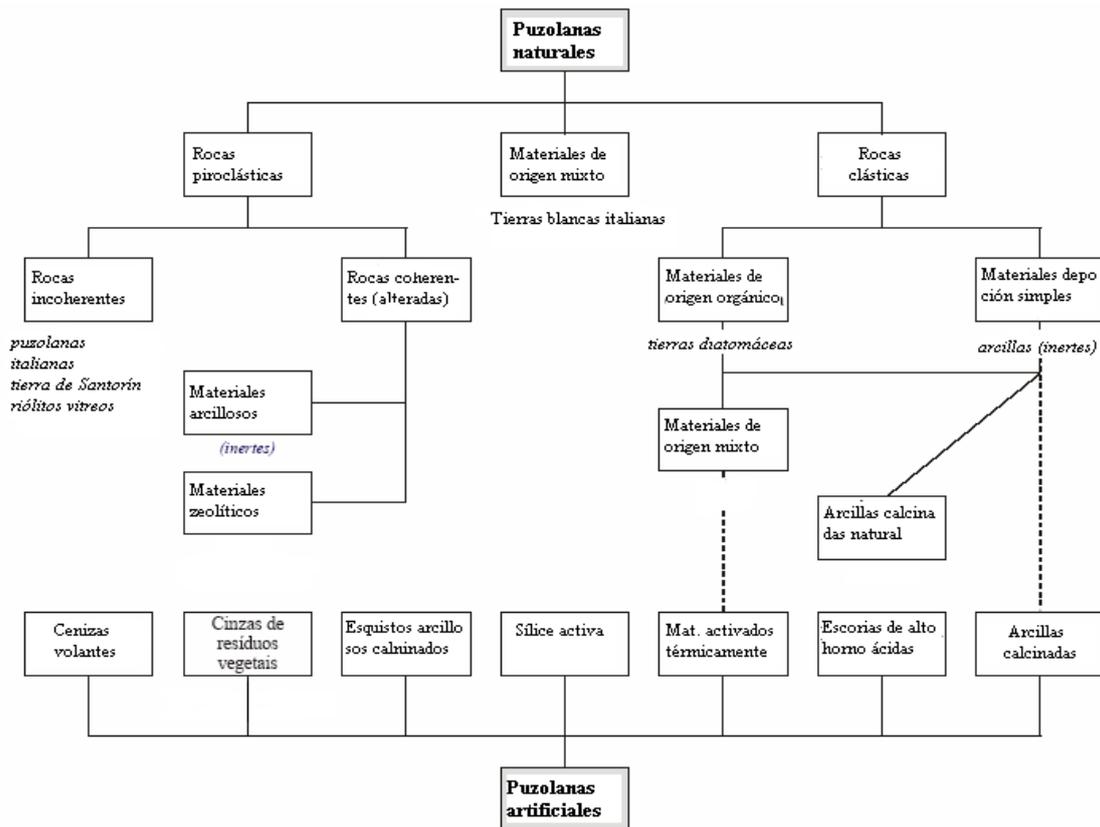
Entre las adiciones reactivas se encuentran principalmente las puzolanas que son definidas como materiales sólidos, generalmente silicatos o aluminio-silicatos, que por sí mismos poseen poca o ninguna actividad hidráulica, pero que finamente divididos y en presencia de agua pueden reaccionar con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes (Taylor, 1997).

Las puzolanas pueden ser empleadas en la preparación de aglomerantes hidráulicos en dos formas fundamentales: en combinación con el Cemento Portland Ordinario (CPO), formando los llamados “cementos mezclados”; y en combinación con el Hidróxido de

Calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para formar los llamados “aglomerantes de cal-puzolana”, con el objetivo de que reaccionen con el hidróxido de calcio originado durante la hidratación del cemento o con el que está presente en la solución de hidróxido de calcio. El resultado de esta reacción es la formación de compuestos estables e insolubles con propiedades cementicias, principalmente los hidrosilicatos de calcio de variados tipos (conocidos genéricamente como C-S-H), y en menor medida los aluminatos de calcio hidratados (Taylor, 1997).

De acuerdo con su origen, las puzolanas pueden ser clasificadas en naturales o artificiales. Las puzolanas naturales incluyen las cenizas volcánicas, tierras de diatomeas, tobas, piedra pómez, mineral zeolítico, ópalo, lava, etc. Las puzolanas artificiales comprenden materiales que en condiciones normales no tienen propiedades puzolánicas, pero que las adquieren bajo tratamiento térmico. Entre ellas están las arcillas calcinadas, las cenizas de carbón mineral (PFA), el polvo de sílice condensado (CSF), la ceniza de cascarilla de arroz (RHA), las cenizas de bagazo y paja de caña de azúcar (SCBA/SCSA), las cenizas de residuos de bambú brasileño y los residuos de lodos de papel (Taylor, 1997; Vegas et al., 2006; Frías et al., 2007; Villar-Cociña et al., 2009; Villar-Cociña et al., 2011).

En la Figura 1.1 se muestra la clasificación de las puzolanas según (Massazza, 1976).



**Figura 1.1** Clasificación de las puzolanas propuesta por Massazza

### 1.2.2 Actividad puzolánica

La posibilidad de una puzolana de reaccionar en presencia de HC para formar compuestos hidráulicos estables depende de varios factores. Es en extremo importante evaluar esta propiedad, ya que la misma permite pronosticar la velocidad y tiempo en que se desarrolla la reacción puzolánica. El conocimiento de esta propiedad (actividad puzolánica) es fundamental a la hora de fabricar los cementos con adiciones.

Entre los factores de mayor incidencia en la actividad puzolánica están: el tamaño de la partícula de puzolana, la morfología de la superficie de los granos de sílice contenidos en ella y su textura, la facilidad de disolución de los compuestos ácidos/sílice y aluminosilicatos, el pH del agua de poros de la mezcla, y composición química y naturaleza amorfa (Taylor, 1997; Larbi et al.,1990, Malhotra et al.,1999). Para el caso de residuos agrícolas que son incinerados, la temperatura de combustión tiene un papel muy importante en la actividad puzolánica de la puzolana producida(Boateng et al., 1990; Khangaonkar et al., 1992).

Un factor decisivo es la forma en que se presenta la fase silíceas en las puzolanas. La presencia de fases amorfas (vítreas) está directamente asociada con la actividad de las puzolanas (Malhotra et al.,1999; Payá et al., 2001; Sánchez de Rojas et al.,1999,).

Teniendo en cuenta que la reacción puzolánica ocurre principalmente en la superficie de los granos ricos en sílice, donde se disuelve la sílice por el hidróxido de calcio, la superficie específica y la textura son factores en extremo importantes(Taylor, 1997); (Larbi et al.,1990; Wang et al.,2001). La mayoría de las puzolanas artificiales se reportan con alta superficie específica, debido a su estructura porosa, lo que ayuda favorablemente a que ocurra la reacción puzolánica (Martirena Hernandez et al., 1998) (Paya et al.,1995).

### **1.2.3 Adiciones reactivas más empleadas. Sus características y limitaciones de uso en países en desarrollo**

Las adiciones reactivas más empleadas son el humo de sílice (SF), las cenizas volantes (Givi et al.) y las escorias siderúrgicas (Slag) o escorias fundidas de hornos altos.

#### **1.2.3.1 El humo de sílice**

El humo de sílice, también llamado micro-sílice o sílice activa, es un producto inorgánico constituido por partículas esféricas de gran finura (en el rango de 0,01-1  $\mu\text{m}$ ) que se origina en la reducción del cuarzo con carbón, durante los procesos de obtención de silicio metal y ferro-silicio en hornos eléctricos de arco. El polvo se recoge en filtros de mangas, constando de partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$  amorfo en un porcentaje variable entre un 85 y un 98%.

El humo de sílice es un polvo de color variable, desde casi negro a ligeramente blanquecino, en función de su contenido en óxidos de carbono y hierro. En general, cuanto más elevado es el contenido de carbono, más oscuro es el humo de sílice. Cuando se mezcla con agua, el humo de sílice produce una pasta de color negro. El peso específico del humo de sílice es aproximadamente 2,2  $\text{g/cm}^3$ , inferior al del cemento Portland que es aproximadamente 3,1, aunque depende del tipo de aleación que se fabrique.

Las mayores ventajas del uso del humo de sílices son:

- Reducción del impacto medioambiental, por la disminución del volumen de residuos depositados en vertederos.

- Disminución de las materias primas utilizadas, conservando de esta forma las explotaciones mineras.
- Obtención de cementos y hormigones de propiedades mejoradas.

Las mayores desventajas del humo de sílices son:

- Su dificultad de manipulación es estado original, debido a su gran finura, lo que puede hacer necesario en algunos casos, un tratamiento previo del residuo.
- Que es un residuo industrial muy costoso (una tonelada de humo de sílice cuesta más o menos lo mismo que seis toneladas de cemento).
- La producción mundial de este residuo es muy pequeña en comparación con la demanda mundial de adiciones reactivas al cemento.

### **1.2.3.2 Las cenizas volantes**

Las cenizas volantes se definen, según la norma española UNE-EN 450-1:2006+A1:2008, como “un polvo fino con partículas principalmente esféricas, cristalinas, originadas por la combustión del carbón pulverizado, con o sin materiales de combustión, que tiene propiedades puzolánicas y que está compuesto fundamentalmente de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .”

La finura media de las cenizas volantes es comparable a la del cemento portland ordinario y su tamaño de grano oscila entre 1 y 150  $\mu\text{m}$  (Berry et al.,1980). La densidad de conjunto es aproximadamente de 0.89  $\text{g}/\text{cm}^3$  y el peso específico de las partículas oscila entre 2.0 y 2.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

La composición química de las cenizas volantes es muy variable dependiendo de la composición química de los componentes del carbón. En general poseen los siguientes componentes en mayor proporción: sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cal ( $\text{CaO}$ ) y carbón sin quemar; en menor proporción, generalmente menor del 5 % en peso: magnesia ( $\text{MgO}$ ), óxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ), y otros constituyentes en cantidades aun más reducidas, como compuestos de titanio, vanadio, manganeso, fósforo, germanio, galio, etc.

La principal propiedad de las cenizas volantes es su actividad puzolánica, la cual se ve favorecida por la elevada superficie específica que presenta esta ceniza. Por otro lado, el contenido de carbón sin quemar, si supera el 10%, resulta perjudicial para la actividad

puzolánica, debido a que el carbón tiende a adherirse a las partículas, cubriendo su superficie y reduciendo así la superficie específica.

Para la fabricación de cemento u hormigón, no será necesario someterlas a ningún tratamiento, aunque se pueden someter a un proceso de molienda previo que conduce a un material más denso.

Las mayores ventajas del uso de las cenizas volantes son:

- Disminuye el volumen de residuos depositados en vertederos lo que ahorra el espacio que ocuparían si fueran depositados
- Reducción del impacto medioambiental, porque preserva el consumo de recursos naturales o materias primas (tanto en la fabricación del clinker, cementos de adición, como en la sustitución de cemento en hormigones), por ejemplo, en la producción de una tonelada de cemento, aproximadamente se deben extraer 1.6 toneladas de materia primas.
- Disminuye la emisión de gases de efecto invernadero, en particular CO<sub>2</sub>, que ha sido cuantificado por diversos expertos y asociaciones internacionales, por ejemplo, en la fabricación de cementos y hormigones por cada tonelada de cenizas empleadas se evita la emisión de alrededor de una tonelada de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.
- Produce un ahorro energético al ser sustituido parcialmente el cemento por las cenizas volantes.
- Obtención de cementos y hormigones de propiedades mejoradas.

La principal preocupación durante la vida útil de un material con cenizas volantes es la lixiviación de los metales pesados y los sulfatos. En general con bajo niveles de adición de cenizas volantes no es necesario tomar medidas específicas al respecto.

### **1.2.3.3 Las escorias siderúrgicas de alto horno**

Las escorias siderúrgicas de alto horno son el resultado de la combinación de la ganga ácida "arcillosa" del material de hierro y de las cenizas de azufre del coque (igualmente

de carácter ácido), con la cal y la magnesia (ambos compuestos básicos) de las calizas más o menos dolomíticas utilizadas como fundentes.

La combinación de los óxidos ácidos ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxidos básicos ( $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ ), y la formación de los constituyentes de la escoria tiene lugar por fusión a alta temperatura ( $\approx 1600^\circ\text{C}$ ), y enfriamiento del magma fluido desde  $1400^\circ\text{C}$  hasta temperatura ambiente.

La composición química de la escoria fundida de horno alto depende de los minerales de hierro, de las cenizas del con que utilizado como combustible y de los óxidos de los fundentes empleados. La homogeneidad de la carga, así como la regularidad en la marcha de los hornos altos, han contribuido a que las variaciones de la composición de la escoria sean mínimas.

Los principales componentes de la escoria son:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

Las mayores ventajas del uso de las escorias de hornos altos son:

- Disminución parcial o total del volumen de residuos existentes en las escombreras, liberando el terreno ocupado para otros usos.
- La valorización de residuos y materias primas secundarias mediante su empleo en la construcción contribuye a la conservación de los recursos naturales.
- Ahorro energético y reducción de las emisiones a la atmósfera generadas en el proceso de fabricación del cemento.
- Disminución de las materias primas utilizadas para la fabricación del cemento.
- Obtención de cementos y hormigones de características mejoradas para determinadas aplicaciones.

#### **1.2.4 Residuos agroindustriales**

En los países subdesarrollados que no cuentan con una gran industrialización que les de grandes volúmenes de humo de sílice, cenizas volantes y escorias de altos hornos y que además no pueden adquirirlos en el mercado por su alto costo, se han ido estudiando, como vía alternativa, varios residuos agrícolas para la producción de hormigón. Aunque en los últimos años los países desarrollados también han encaminado sus esfuerzos en esta línea de estudio, debido a la gran demanda de adiciones reactivas al cemento que

existe en la actualidad y que cada vez tiende a aumentar. Además del bajo costo económico que presentan los residuos agrícolas comparados con los industriales mencionados anteriormente.

Entre los residuos agrícolas más reportados en la literatura se encuentran: las cenizas de cáscara de arroz, el aserrín, la ceniza de paja de trigo, las cenizas de bagazo de caña de azúcar, las cenizas de paja de caña de azúcar, etc.

#### **1.2.4.1 Cenizas de bagazo de caña de azúcar (CBCA)**

El bagazo de caña de azúcar (BCA) es un residuo agroindustrial procedente de la industria azucarera, que después de recibir tratamiento térmico obtiene propiedades puzolánicas. Las cantidades de bagazo que se genera en la producción de azúcar son considerables (ver Figura 1.2), por tal razón este se aprovecha para la producción de electricidad, incinerándolo en la caldera del central. La ceniza resultante constituye una amenaza al medio ambiente ya que se coloca en vertederos sin ningún otro uso.



**Figura 1.2** Foto tomada a una montaña de bagazo de caña de azúcar

Investigaciones realizadas (Baguant, 1995) reportan que las cenizas de bagazo calcinadas en el rango de temperatura de 1000–1100°C muestra poca actividad puzolánica. Sing et al. (2000) reportaron la buena actividad puzolánica de las cenizas de

bagazo cuando son mezcladas con el bagazo, en este caso, no se especificó la temperatura de calcinación. Payá et al. (2002) reportaron que las CBACA presentan una alta actividad puzolánica, a pesar del alto contenido de carbón y que puede proporcionar un incremento en la resistencia del cemento cuando es usada como mezcla hidráulica.

Investigaciones recientes muestran que las cenizas de bagazo de caña de azúcar pueden reemplazar parcialmente el clíntler Portland hasta un 30%, siendo la sustitución del 20% lo proporción óptima para obtener un concreto con mayor resistencia a la compresión y una menor permeabilidad al agua que el concreto con 100% de cemento Portland(Nuntachai Chusilp, 2009).

Otros trabajos realizados (Frías et al., 2007; Villar-Cociña et al., 2008a; Villar-Cociña et al., 2008b; Valencia-Morales et al., 2009) muestran que el SCB puede ser utilizado como una adición reactiva al cemento cuando es calcinado en un rango de temperatura de 800–1000°C, obteniendo cenizas con una alta actividad puzolánica, sin embargo, el máximo de activación se alcanzó calcinado a 800°C.

También se ha caracterizado las CBCA - arcilla (CBCAA) calcinadas en un rango de temperatura de 800–1000°C, mostrando que las SCBA con un 20 y 30 % de arcilla presentan una alta actividad puzolánica, siendo 800 °C la temperatura optima para obtener el máximo de activación(Villar-Cociña et al., 2009).

Estudios llevados a cabo con cenizas de bagazo resultantes del proceso de cogeneración de energía en Brasil (Frías et al., 2011), muestran que estas cenizas presentan poca actividad puzolánica, todo lo contrario a la ceniza calcinada a 800 °C en el laboratorio.

Cordeiro et al. (2008) estudiaron las cenizas de bagazo producidas en las calderas de una fábrica de alcohol brasileña, a temperaturas que varían entre 700–900°C, en dependencia del contenido de humedad del bagazo. Estos estudios muestran que estas cenizas después de ser molidas en un molino vibratorio presentan una buena actividad puzolánica y una alta resistencia a la compresión.

#### **1.2.4.2 Cenizas de paja de caña de azúcar (CPCA)**

La paja de caña de azúcar (PCA) es un residuo agrícola que después de recibir tratamiento térmico adquiere propiedades puzolánicas. En años recientes (Frias, 2007;

Villar-Cociña et al., 2008a; Valencia-Morales et al., 2009), estudiaron la influencia de la temperatura de calcinación (800–1000°C) en la actividad puzolánica de la PCA, en estos trabajos los autores utilizaron un modelo cinético-difusivo mediante el cual calcularon los parámetros cinéticos de la reacción puzolánica, los resultados muestran que la PCA pueden ser utilizadas como una adición reactiva al cemento cuando es calcinada en un rango de temperatura de 800–1000°C, obteniendo cenizas con una alta actividad puzolánica.

También se han caracterizado las CPCA - arcilla (CPCAA) calcinadas en un rango de temperatura de 800–1000°C, mostrando que las CPCA con un 20 y 30 % de arcilla presentan una alta actividad puzolánica, siendo 800 °C la temperatura óptima para obtener el máximo de activación (Villar-Cociña et al., 2006).

#### **1.2.4.3 Cenizas de cáscara de arroz (CA)**

La cáscara de arroz (CA) es la parte de la planta de arroz que cubre el grano, esta contiene una alta concentración de sílice, generalmente más de 80-85 %. La CA es responsable de aproximadamente el 30% del peso grueso del grano de arroz y normalmente contiene el 80 % de sustancias orgánicas y el 20 % de inorgánicas (Givi et al., 2010). La cáscara de arroz se produce en millones de toneladas por año como un material desechado de la agricultura y de procesos industriales. La CA calcinada bajo condiciones controladas en el rango de 550–700°C produce sílice en estado amorfo con una alta reactividad (James et al., 1986; Chandrasekhar et al., 2003). La RHA es sumamente un material puzolánico (Tashima et al., 2004). La sílice no-cristalina y la alta área de superficie específica de la RAH son responsables de su alta reactividad puzolánica. La RHA se ha usado en las mezclas cal-puzolana y se puede utilizar convenientemente para sustituir parcialmente el cemento Portland (Sata et al., 2007).

#### **1.2.4.4 Residuos del maíz**

El maíz es una de las plantas que más residuos genera (tallos, paja, hojas y mazorca), Adesanya y Raheem (2009) estudiaron las cenizas de mazorca de maíz (CMM) mezcladas con cemento. Estos autores llegaron a la conclusión de que las CMM pueden ser usadas como puzolanas. Son muy escasos en la literatura internacional los reportes de caracterización de este importante residuo agrícola.

#### **1.2.4.5 Un residuo agrícola prometedor: cenizas de residuos del bambú**

El bambú es probablemente la planta de más rápido crecimiento en el mundo, este recurso natural de alto rendimiento es un material de construcción de alto uso en el mundo. Además este recurso natural también es utilizado en la producción de papel. Sin embargo, el uso del bambú genera residuos no usados, como son fibras, hojas y cáscaras. Es conocido que el uso de fibras de bambú como fibras vegetales de refuerzos en concretos proporciona buenos resultados (Sudín et al., 2006). Pocas investigaciones han sido realizadas sobre el estudio de los residuos de hojas de bambú como material puzolánico. Dwivedi et al. (2006) reportaron la reacción entre hidróxido de calcio y cenizas de hojas de bambú para 4 horas de reacción, usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), mientras Singh et al. (2007) estudiaron la hidratación de las cenizas de hojas bambú en una mezcla de cemento portland. Estos estudios concluyeron que las cenizas de hojas de bambú es un efectivo material puzolánico. Los métodos para evaluar la actividad puzolánica utilizados en estos estudios se enfocaron más bien en el aspecto cualitativo que en el aspecto cuantitativo de la reacción puzolana-HC.

Villar-Cociña et al. (2011) estudiaron y caracterizaron la conducta puzolánica entre el HC y las cenizas de hojas de bambú brasileño. En este trabajo los autores no solo caracterizaron cualitativamente la conducta puzolánica de las cenizas de bambú brasileño, además caracterizaron cuantitativamente la reacción puzolana-HC calculando los parámetros cinéticos de la misma (constante de velocidad de reacción y energía libre de activación) mediante la aplicación de un modelo cinético difusivo utilizado por los autores en trabajos previos (Villar-Cociña et al., 2003; Villar-Cociña et al., 2008a; Villar-Cociña et al., 2009). Los resultados mostraron que estas cenizas están formadas por sílice de naturalezas completamente amorfa y con una alta actividad puzolánica.

Desde el 2005 en Cuba se comenzó el proyecto “ Reforestación con bambú como una alternativa sostenible para la producción de materiales de la construcción y viviendas”, con el objetivo de obtener materiales de construcción de bajo costo que podrán sustituir muchos de los usos convencionales de la madera, la aplicación de tecnologías para la fabricación de muebles y artesanías, la posibilidad de producir laminados de madera de bambú a partir del prensado de esteras tejidas con tiras de esta planta, tecnología basada sobre la amplia experiencia India, etc. Todos estas aplicaciones del bambú generan grandes cantidades de residuos (hojas, cáscaras, etc.), por lo que se impone teniendo en

cuenta la política actual del país sobre el desarrollo sostenible, el uso de estos residuos de manera eficiente.

### **1.3 Métodos de evaluación de la actividad puzolánica.**

Varios métodos han sido desarrollados para evaluar la actividad puzolánica, los cuales contemplan puntos de vista químicos, físicos y mecánicos, y establecen evaluaciones cualitativas y cuantitativas. Todos estos métodos se basan en la reacción del material puzolánico en sistemas hidróxido de calcio-puzolana y cemento-puzolana. En general existe disparidad de criterios acerca de cómo evaluar las propiedades de una puzolana, sin olvidar el hecho de que una de las evaluaciones más importantes y definitoria estará dada por los resultados obtenidos de los cementos preparado con ellas y como elemento importante de juicio su resistencia a la compresión a distintas edades. Todas estas discrepancias tienen su origen en que el mecanismo y la cinética de las reacciones puzolánicas no han sido estudiados con profundidad y por lo tanto se desconocen las características esenciales del proceso de reacción y desde el punto de vista del autor, el estudio cinético de estas reacciones contribuirá sin duda a una mejor comprensión del problema y a una más racional evaluación de las puzolanas y los elementos puzolánicos. Estos métodos pueden ser categorizados como métodos directos o indirectos (Greenberg et al., 1965; Donatello et al., 2010).

Los métodos directos se basan en la medida de la cantidad de HC que ha reaccionado. Técnicas experimentales comúnmente usadas incluyen termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (ATD), difracción de rayos X (DRX) y análisis calorimétrico. Los resultados obtenidos por estas técnicas suministran información del potencial puzolánico del material y pueden ser usados eficazmente para estudiar la cinética de la reacción HC-puzolana.

Por su parte, los métodos indirectos monitorean indirectamente el consumo de HC. Por ejemplo, existen métodos indirectos, basados en el uso de una técnica conductimétrico (Greenberg, 1961), que permiten monitorear el consumo de HC sobre la base de la medición de la conductividad eléctrica de la solución puzolana-HC a medida que transcurre la reacción. Otros métodos indirectos se basan en el comportamiento de la resistencia a la compresión a medida que ocurre la reacción (Malhotra et al., 1999).

A continuación se brinda un resumen de los mismos.

**Determinación de la velocidad de desaparición del Ca(OH)<sub>2</sub> como medida del avance de la reacción.** La producción de C-S-H se realiza a costo del consumo del HC que se suministra a la puzolana. La velocidad con que este producto es consumido puede ser un indicador importante del avance de la reacción de hidratación, siempre que se evite que se produzca la carbonatación de la muestra, debido al contacto con la atmósfera. La presencia de HC se puede detectar en los difractogramas (XRD), por medio de estudios de Termo-Gravimetría (TG) (pérdidas de peso por la liberación del CO<sub>2</sub>), mediante los cambios en la conductividad (conductimetría), y por calorimetría debido al desprendimiento de calor durante la reacción.

**Establecimiento de posibles avances de la reacción de hidratación a partir de la evaluación de la evolución de la estructura de poros en las pastas.** Se realiza una comparación de las estructuras de poros con respecto a las pastas fabricadas con CPO, se estudia las proporciones relativas de cada tipo de poros (poros de gel, poros capilares, poros por aire ocluido). El incremento de madurez de la reacción se caracteriza por un aumento de los poros de gel, que se forman al precipitarse nuevos productos de reacción, que ocupan los espacios libres entre los granos. Los estudios se hacen en las pastas hidratadas por medio del Porosímetro por intrusión de Hg.

**Identificación de nuevos productos de la reacción.** Para esto se examinan las muestras en el Microscopio Electrónico con Rastreo (Donatello et al.), usando además técnicas de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) para identificar los elementos presentes en cada nueva morfología surgida. Se emplea como patrón de comparación fotos de pastas de CPO de 28 días de edad. Comparando la forma y composición de cada nueva fase observada en el SEM, puede de forma indirecta afirmarse la presencia de productos de la reacción previamente identificados en pastas de CPO, como por ejemplo los C-H-S. La presencia de C-S-H es confirmada además con la ayuda de los estudios de XRD realizados en pastas de diferentes edades, donde las fases cristalinas de C-S-H pueden ser identificadas.

**Estudio de la resistencia mecánica en el tiempo.** Es común realizar ensayos de resistencia en pastas para determinar el aporte de la formación de nuevos productos de la reacción a las macro propiedades del material resultante. Una mayor formación de productos de la reacción permite lograr una microestructura más densa, con menos poros y puntos débiles, y por ende más resistente. Si los enfoques anteriores apuntan a afirmar que se producen determinados productos de reacción estables, que le brinden

propiedades cementantes, la mejor forma de verificar que esto es verdadero es precisamente realizando ensayo de las propiedades mecánicas de prismas moldeados con las pastas anteriormente estudiadas. Si se comprueba que las propiedades mecánicas son las esperadas, entonces no hay nada que impida llegar a conclusiones sobre lo que está pasando en las pastas hidratadas. De lo contrario, habría que realizar nuevamente las pruebas anteriores para comprobar su veracidad.

El estudio de la evolución de la estructura de poros en las pastas durante el tiempo, al igual que la identificación de nuevos productos de reacción, son formas cualitativas de determinar la actividad puzolánica. Una forma cuantitativa es la determinación de la velocidad de desaparición del  $\text{Ca}(\text{Givi et al.})_2$  conociendo la masa que ha reaccionado en el tiempo, lo que puede ser determinado por el primer grupo de ensayos, esto nos permite obtener los datos necesarios para evaluar los modelos matemáticos desarrollados para los estudios de las cinéticas y a partir de ellos obtener los parámetros que rigen el proceso.

A continuación se profundiza en el método Conductimétrico, por ser el empleado en la presente investigación

### **1.3.1 Método Conductimétrico**

Las técnicas conductímetricas han sido aplicadas con diferentes propósitos en el campo de los cementos. Una considerable cantidad de trabajos han sido publicados sobre la aplicación de la conductancia eléctrica (y su recíproco, la resistencia) en el estudio de la hidratación temprana del CPO.

Sin embargo, Raask y Bhaskar (1975) fueron los primeros en diseñar un método para evaluar la actividad puzolánica midiendo la conductividad eléctrica, a través de la cual uno puede medir la cantidad de sílice disuelta en una solución de  $\text{Ca}(\text{Givi et al.})_2$  en la cual el material activo es dispersado y a partir de esto su índice de puzolanidad puede ser establecido.

El uso de métodos basados en la conductividad eléctrica de una suspensión acuosa de puzolana/HC ha reducido significativamente el tiempo necesario para caracterizar estos materiales desde la perspectiva de la actividad puzolánica (Luxan et al., 1989; Feng et al., 2004; Payá et al., 2001; Uzal et al., 2010; Sinthaworn et al., 2009; Sinthaworn et al., 2011; Frías et al., 2005; Villar-Cociña et al., 2005; Rosell-Lam et al., 2011; Tironi et al., 2012; Walker et al., 2011; ).

El método de Luxán. (1989) consiste en la medida de los cambios en la conductibilidad eléctrica en una suspensión acuosa de hidróxido del calcio con puzolana natural.

En varios estudios (Frías et al., 2005; Villar-Cociña et al., 2005; Rosell-Lam et al., 2011), han usado el método conductimétrico para estudiar varias puzolanas (cenizas de bagazo de caña de azúcar, cenizas de hojas de bambú, y zeolita natural) en suspensión acuosa. El método puede requerir de 50 a 360 horas. En estos trabajos, los autores calcularon los parámetros cinéticos de la reacción puzolánica (constantes de velocidad de reacción y energía libre de activación) ajustando un modelo cinético-difusivo a los resultados experimentales de la cinética de reacción por conductividad eléctrica. A diferencia de otros resultados, en este caso se logra la caracterización cuantitativa de la actividad puzolánica de estos materiales ya que se logra la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción.

#### **1.4 Modelos más usados para el estudio de la cinética de reacción puzolánica**

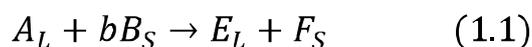
##### **1.4.1 Generalidades**

La reacción puzolánica en sistemas puzolana/HC es heterogénea y puede ser considerada dentro de las de tipo sólido-solución. Inicialmente el  $\text{Ca}(\text{Givi et al.})_2$  reacciona con la puzolana en la interface sólido-solución y posteriormente continúa la reacción en las interfaces del reactivo (la puzolana) y el producto de reacción que se va formando (fase tipo C-S-H).

Se hace necesario referenciar los modelos más utilizados hasta el momento en la descripción de la cinética de reacción puzolánica. Para esto se consideran las reacciones sólido-solución analizando el comportamiento de una sola partícula (Smith, 1991)

Una de las cuestiones importantes en la formulación de una velocidad de reacción para una sola partícula, es el efecto de la porosidad de la partícula sin reaccionar. Se han propuesto varios modelos (Smith, 1991), los cuales se muestran esquemáticamente en la Figura 1.3.

En este análisis se considera una forma general de reacción entre el fluido A y un reactante sólido B, que forman un producto sólido F:

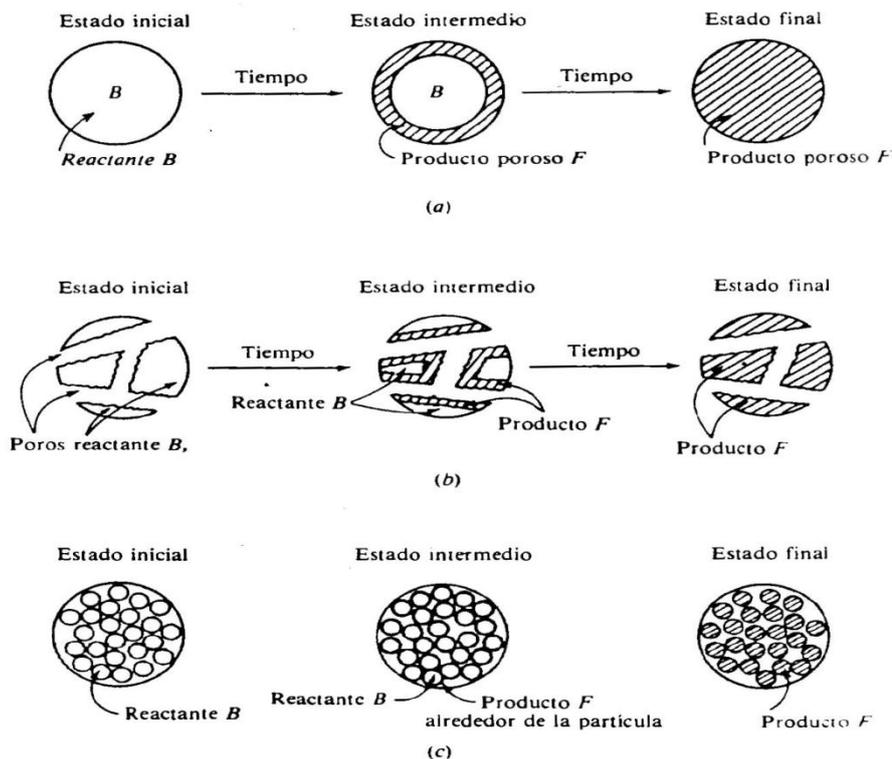


El efecto de la porosidad de la partícula se evidencia al considerar tres casos:

**Núcleo menguante:** Si el reactante B no es poroso, la reacción se verificará en la superficie externa. Esta superficie se reduce al transcurrir la reacción y el tiempo, tal como se muestra en la Figura 1.3a. A medida que se verifica la reacción, se va formando una capa de producto F alrededor del núcleo de reactante que no ha reaccionado. Una partícula porosa también puede comportarse en esta forma si la resistencia a la reacción es mucho menor que la resistencia a la difusión del reactante fluido en los poros de la partícula. El factor más importante en este modelo es que la reacción siempre se verificará en una superficie límite; esto es, en la interface entre el núcleo sin reaccionar y el producto sólido que lo rodea.

**Reactante altamente poroso (no hay resistencia a la difusión en los poros):** Supóngase que el reactante sólido es tan poroso que el reactante fluido puede llegar a todas las zonas del sólido sin que exista una resistencia a la difusión, tal como se muestra en la Figura 1.3b. En este caso, la velocidad de reacción por partícula variará a medida que la superficie del reactante sólido cambie con el tiempo y se acumule una capa de producto sólido. El factor importante es que la concentración de reactante en la fase fluida es igual en cualquier posición dentro de la partícula.

**Reactante poroso (resistencia intermedia a la difusión en los poros):** Un ejemplo en este caso sería un reactante sólido formado por compactación de partículas no porosas que constituyen un gránulo poroso, tal como se muestra en la Figura 1.3c. Se supone que los poros que rodean a las partículas son suficientemente pequeños como para que la concentración del reactante fluido disminuya en forma significativa hacia el centro del gránulo.



**Figura 1.3** Modelos para reacciones  $A_{(L)} + bB_{(S)} \rightarrow E_{(L)} + F_{(S)}$ , a) núcleo menguante, b) reactante altamente poroso, c) gránulo reactante poroso formado por partículas no porosas.

Estos tres modelos se han usado como base para integrar ecuaciones de velocidad de reacción para el caso de reacciones sólido-solución. La selección del más apropiado depende de la forma inicial del reactante sólido y de los cambios que se verifiquen durante la reacción.

#### 1.4.2 Modelos para el estudio de la cinética de reacción puzolánica

En el caso de la reacción puzolánica en sistemas puzolanas/HC, la modelación de la cinética de reacción que involucra el cálculo de los coeficientes cinéticos es muy escasa. Los modelos más populares y difundidos son los modelos clásicos de Jander (Jander, 1927), algunas modificaciones del modelo de Jander y el Modelo de Zuravlev (1948), los cuales están basados precisamente en el uso del Modelo de Núcleo Menguante o Núcleo sin reaccionar. Por considerarlos los más importantes y de más amplios usos en el intento de describir la cinética de reacción en sistemas puzolana/HC y puzolana/cemento, seguidamente se mencionan brevemente los mismos.

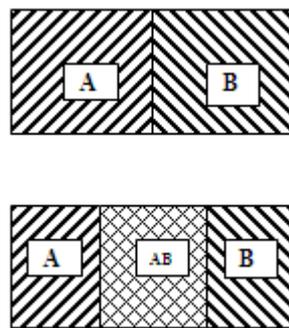
### 1.4.3 Modelos clásicos empleados para el ajuste de las cinéticas puzolana-cal

En general, cuando la etapa más lenta en una reacción química en fase sólida es la difusión de los reactivos hacia la zona o interface de reacción (o de los productos desde la misma), se dice que esta se encuentra controlada por la difusión o que transcurre bajo régimen difusivo. Si por el contrario la etapa más lenta es la propia reacción química en la interface o superficie de reacción, se dice que el proceso está controlado por la reacción química o que transcurre bajo régimen cinético.

Si se tienen dos pastillas rectangulares iguales de dos reactivos sólidos A y B (Figura 1.4) que a una temperatura dada dan lugar a la formación del producto AB también sólido, la velocidad de transferencia de masa (sin considerar fuentes o sumideros)  $\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)$  está dada por la ley de Fick (se considera que el proceso tiene lugar en la dirección x):

$$\frac{\partial m}{\partial t} = DS \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

Siendo la masa  $m = \rho V$ , donde  $V$  es el volumen de la zona de reacción y  $\rho$  la densidad.  $S = S_A = S_B$  es el área de la superficie de contacto de los dos reactivos donde ocurre la reacción.



**Figura 1.4.** Desarrollo de la reacción entre dos reactivos sólidos A y B de iguales superficies de contacto y la formación del producto de reacción AB

Por lo que (1.2) se transforma en:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{D}{\rho} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.3)$$

Siendo  $\frac{\partial x}{\partial t}$  la velocidad de crecimiento de la capa de reacción, D el coeficiente de difusión y  $\frac{\partial C}{\partial x}$  el gradiente de concentración.

Para el sistema difusivo de las dos pastillas rectangulares si se considera el caso de un sistema estacionario, donde la concentración de los reactivos en la zona de reacción es constante ( $dm_A = dm_B$ ), la ecuación (1.3) se transforma en:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{D C}{\rho x} \quad (1.4)$$

Donde  $C = C_o - C_t$ , siendo  $C_o$  y  $C_t$  la concentración inicial y para cada instante de tiempo del reactante fluido respectivamente y  $x$  lo que avanza el frente de difusión.

Integrando desde 0 hasta un valor  $X$  (grosor de la capa de producto de reacción) se obtiene:

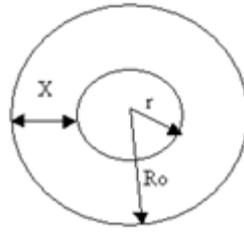
$$X^2 = \frac{D C}{\rho} t \quad (1.5)$$

y haciendo  $\left(\frac{D C}{\rho}\right) = k_p$  se tiene que:

$$X^2 = k_p t \quad (1.6)$$

Siempre que sea posible determinar el grosor de la capa de producto de reacción a diferentes tiempos, es fácil determinar  $k_p$ , sin embargo  $X$  generalmente es muy difícil de evaluar y prácticamente imposible en el caso de sólidos pulverizados, por lo que el problema resulta complejo.

Es conocido que las puzolanas se emplean finamente pulverizadas tanto las naturales como las artificiales (cenizas), esto logra un incremento de la relación superficie/masa y por tanto el aumento de la velocidad de reacción. Asumiendo que las partículas son esféricas se puede afirmar que el grado de transformación química, o sea, reacción de la misma, estará dada por la relación entre el grosor de la capa transformada ( $X$ ) y el valor del radio  $r$  de la esfera aun sin reaccionar. En la Figura 1.5 se representa una partícula esférica de radio inicial  $R_0$ .



**Figura 1.5** Esquema del desarrollo de una reacción en una partícula sólida de forma esférica.

Si la fracción de sólido reaccionado  $\alpha$  está dada por la relación entre el volumen que ha reaccionado ( $V_0 - V$ ) y el volumen inicial  $V_0$ , donde  $V$  es el volumen sin reaccionar se tiene que:

$$\alpha = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad (1.7)$$

Por lo tanto:

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3 - \frac{4}{3}\pi(R_0 - X)^3}{\frac{4}{3}\pi R_0^3}$$

De donde se obtiene que:

$$X = R_0 \left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right] \quad (1.8)$$

Al sustituir la ecuación anterior (1.8) en la (1.6) se obtiene una ecuación para reacciones de sólidos pulverizados que ocurren bajo régimen difusivo, llamada **Ecuación de Jander**:

$$\left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right]^2 = \frac{k_p t}{R_0^2} = k_j t \quad (1.9)$$

La ecuación anterior ha sido obtenida a partir de la ecuación parabólica  $X^2 = k_p t$  que define la difusión unidimensionalmente.  $k_j$  Es la constante aparente de velocidad de reacción, la cual es proporcional a la constante  $k_p$  llamada constante de velocidad parabólica (que involucra al coeficiente de difusión) y  $t$  el tiempo de reacción.

Es notable el hecho de que, en la obtención de la ecuación de Jander, se asume inicialmente que el sólido tiene una geometría plana y luego se considera una geometría esférica para determinar el grosor de la capa de productos  $X$ . Esto significa que la

ecuación de Jander se aplica a sólidos de forma esférica para el caso en que el radio de la esfera es muy grande comparado con el espesor de la capa de productos, lo cual ocurre a edades tempranas de la reacción.

Algunos autores (Kondo et al., 1976; Shi et al., 2000) han modificado la ecuación de Jander, clasificando el proceso de reacción basándose en el exponente de reacción  $N_k$  introducido en dicha ecuación. La **Ecuación de Jander Modificada** es:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^{N_k} = k_{jm}t \quad (1.10)$$

Donde  $N_k$  es el exponente de reacción de Kondo,  $k_{jm}$  y  $\alpha$  tienen los mismos significados mencionados anteriormente. Se plantea que (Kondo et al., 1976; Shi et al., 2000):

- Si la reacción es controlada por la reacción química que ocurre en la superficie de los granos de puzolanas (control cinético), entonces  $N_k \leq 1$ .
- Si la reacción es controlada por la difusión de los reactantes a través de la capa porosa de productos de reacción, entonces  $1 < N_k \leq 2$ .
- Si la reacción total es controlada por la difusión de los reactantes a través de una capa de productos de reacción densos, entonces  $N_k > 2$ .

El caso límite cuando  $N_k=1$  (considerando reacción química de 1er orden), controlado por la reacción química ha sido bastante usado (Tamhankar et al., 1979).

Hasta ahora se ha asumido como constante la concentración de los reactantes, pero en ocasiones esto no sucede y entonces, de acuerdo con Zuravlev (1948), la ecuación de la ley de Fick se transforma en:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{D}{X\rho}(1 - \alpha) \quad (1.11)$$

O lo que es lo mismo:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{D_1}{X}(1 - \alpha) \quad (1.12)$$

Teniendo en cuenta que  $X = R_o \left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right]$  y trabajando conjuntamente con la ecuación (1.12), se llega después de algunas operaciones matemáticas a la **Ecuación de Zhuralev**:

$$\left( \frac{1}{(1 - \alpha)^{1/3}} - 1 \right)^2 = \frac{2D_1}{R_o^2} = k_z t \quad (1.13)$$

Esta ecuación es utilizada en el estudio de la reacción sólido-solución no electroquímica, como es la reacción entre soluciones de  $\text{Ca}(\text{Givi et al.})_2$  y las puzolanas, para el caso en que la reacción ocurre bajo régimen difusivo.

$k_z$  Es la constante aparente de velocidad de reacción, la cual involucra al coeficiente de difusión  $D$ ,  $R_o$  es el radio inicial de la partícula esférica de puzolana.

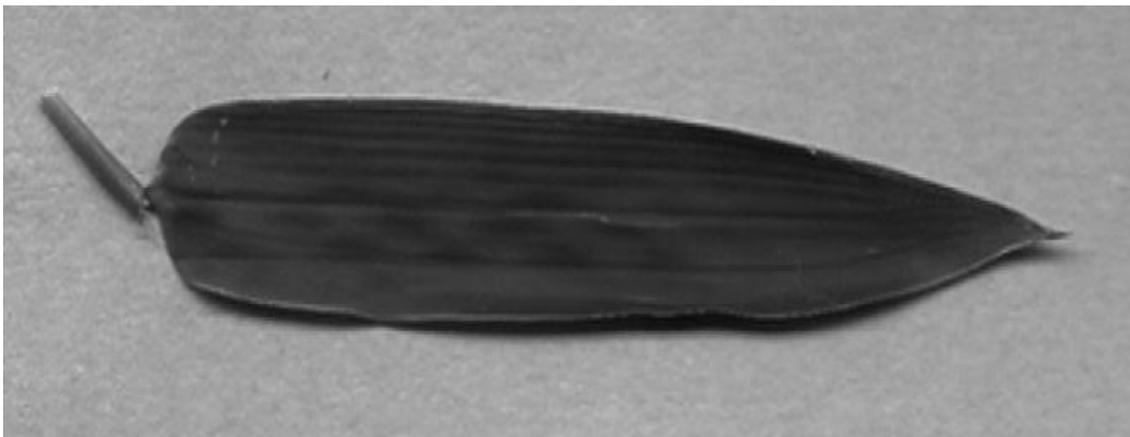
La práctica ha demostrado que tanto la ecuación de Jander como la de Zuravlev no siempre explican de una manera satisfactoria los resultados experimentales en muchos de los casos, por lo que es necesaria la búsqueda de modelos más generales que expliquen las distintas características de estas cinéticas.

## **CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Cenizas de hojas de bambú cubano (CHBC)**

#### **2.1.1 Recopilación y preparación del residuo**

Se recogieron cáscaras y hojas de bambú de unas plantaciones de bambú situadas a 2 kilómetros de la Universidad Central Marta Abreu, ubicada en el municipio de Santa Clara, provincia Villa Clara, Cuba.



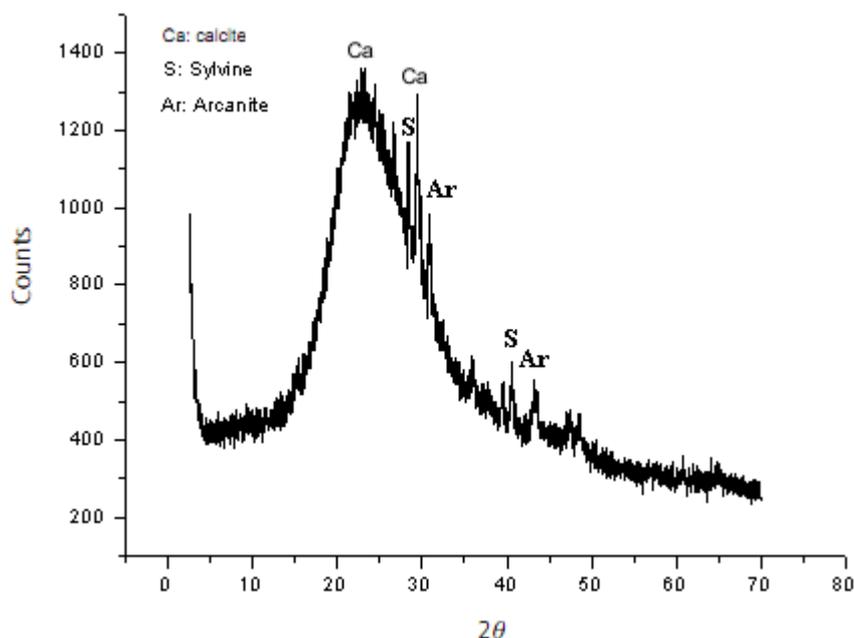
**Figura 2.1** Foto de una hoja de bambú

Luego se pusieron las muestras en un horno a 100°C durante 24 horas para secarlas, después fueron trituradas y calcinadas en una mufla a 400°C durante 30 minutos para eliminar la materia orgánica y por último fueron calcinadas en una mufla a 500° C durante 1 hora y enfriadas rápidamente para obtener la puzolana. Posteriormente la ceniza fue molida hasta una finura < 90 µm en un molino de bolas marca ALMOFARIZ/PISTILLO MA 590, MARCONI.

#### **2.1.2 Composición química y mineralógica de las CHBC**

La composición química de las CHBC fue determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), esta fue realizada en un difractor marca PANalytical. La pérdida al fuego se efectuó a 1050° C por una hora. En la Tabla 2.1 se muestra la composición química de las cenizas analizadas. Se aprecia un alto contenido de sílice en comparación con los demás óxidos presentes, óxido de potasio, trióxido de Azufre, óxido de magnesio y óxido de calcio. Los demás óxidos presentes se encuentran en muy pequeñas cantidades. Se debe señalar que no es usual una pérdida al fuego tan alta, lo normal para este tipo de materiales es una pérdida al fuego no mayor del 3%.

La composición mineralógica fue obtenida por difracción de rayos X (DRX), esta fue realizada en un difractómetro PANalytical. En la Figura 2.2 se aprecia la presencia de algunas fases cristalinas fundamentalmente cuarzo. Es notoria la presencia de fases amorfas en el material, lo cual se refleja en el halo formado entre 15-35° (2θ). Es conocido la importancia de la amorficidad del material en la reactividad del mismo.



**Figura 2.2** Patrón de DRX de las CHBC

## **2.2 Cenizas de bagazo de caña de azúcar calcinadas en la caldera del central (CBCAC)**

### **2.2.1 Recopilación y preparación del residuo.**

Las cenizas de bagazo de caña de azúcar fueron recolectadas directamente de la caldera del central “José María Pérez” situado en el municipio de Camajuaní, provincia Villa Clara, Cuba.

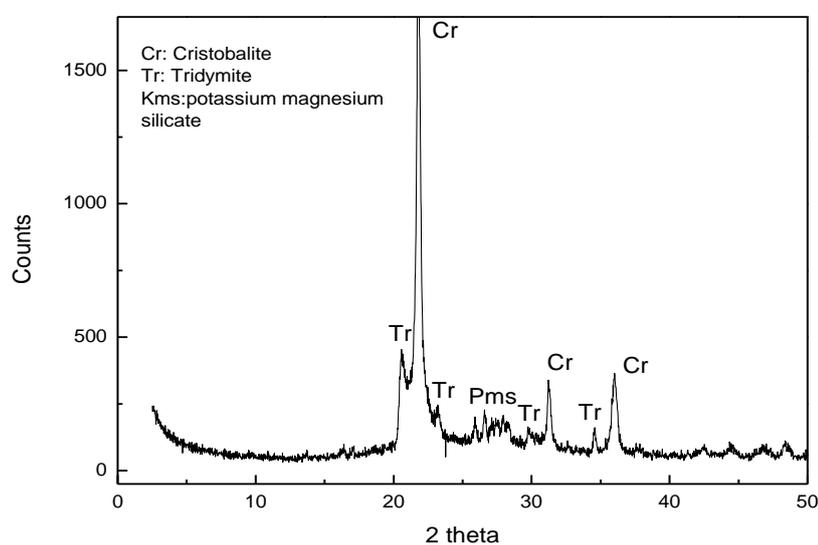
### **2.2.2 Composición química y mineralógica de las CBCAC**

La composición química de las CBCAC fue determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), esta fue realizada en un difractómetro marca PANalytical. La pérdida al fuego se efectuó a 1050° C por una hora. En la Tabla 2.1 se muestra la composición química de las cenizas analizadas. Se aprecia un alto contenido de sílice en comparación con los demás óxidos presentes, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y CaO. Otros óxidos como MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentran en muy pequeñas cantidades.

La composición mineralógica fue obtenida por difracción de rayos X (DRX), esta fue realizada en un difractómetro PANalytical. En la Figura 2.3 se observa que las cenizas presentan la cristobalita (sílice) como compuesto cristalino cúbico principal, seguida por la tridymita (fase hexagonal). Rastros de silicatos de magnesio potasio también fueron encontrados. Es importante señalar que la presencia de cristobalita es un indicador de que la temperatura que alcanzaron las cenizas en la caldera era muy superior a 800° C. Esta formación es el resultado del proceso de res-cristalización de la sílice amorfa en cristalina, debido a la alta temperatura de calcinación que alcanzaron las cenizas en las calderas. Una banda débil puede ser observada entre 15-35° (2θ), que corresponde a la presencia de materia amorfa en las cenizas.

**Tabla 2.1** Composición química de las CHBC y CBCAC

| Óxidos(%) | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | LOI  |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|
| CHBC      | 46.1             | 0.15                           | 0.25                           | 3.02 | 0.80 | 5.04             | 0.05              | 0.02             | 1.20                          | 40.7 |
| CBCAC     | 79.9             | 1.49                           | 2.11                           | 3.41 | 2.03 | 5.14             | 0.25              | 0.12             | 4.04                          | 0.75 |



**Figura 2.3** Patrón de DRX de las CBCAC

### 2.3 Preparación de la Solución

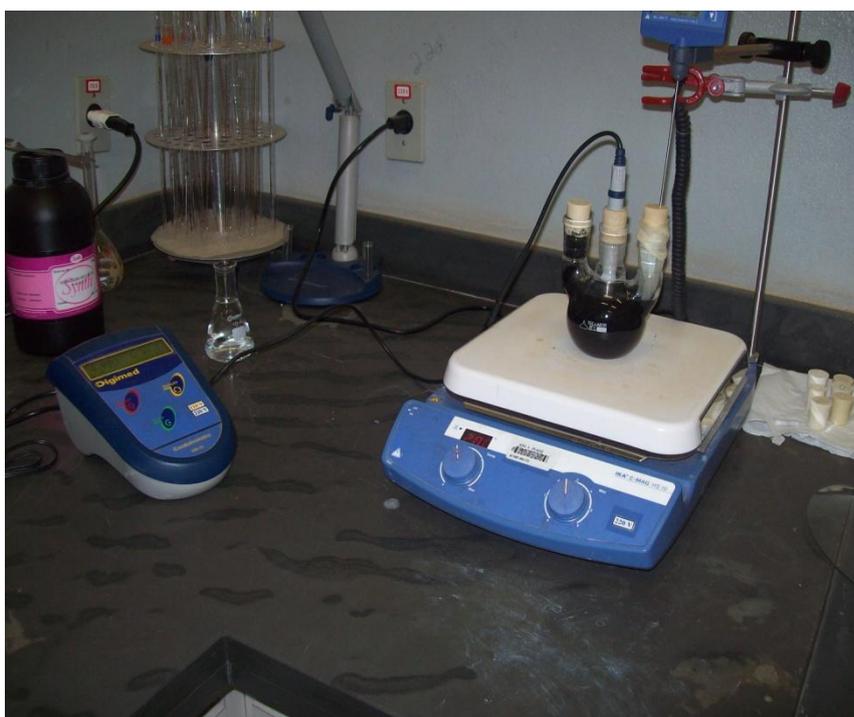
Para obtener la solución se mezcló 400 mg de hidróxido de Calcio con 250 ml de agua desionizada a 40 °C y se agitó durante 20 minutos a 500 rev /min. El Ca(Givi et al.)<sub>2</sub> que

se utilizó fue de 95 %, con un mínimo de impureza de 0.03 %. Posteriormente se le agregó 5g de cenizas de hojas y cáscaras de bambú (CHCB) a 250 ml de solución saturada de hidróxido de calcio.

Las mediciones se realizaron en un conductímetro Digimed (DM-32) para diferentes tiempos a partir del instante que fue añadido el  $\text{Ca}(\text{Givi et al.})_2$ . En todo momento las muestras estuvieron colocados en un agitador magnético con control de temperatura a una temperatura de 40 °C y se mantuvieron tapados para evitar, en lo posible, la absorción de  $\text{CO}_2$  por el  $\text{Ca}(\text{Givi et al.})_2$  o por el agua desionizada.

#### **2.4 Método de actividad puzolánica. Método conductimétrico**

En el trabajo se utilizó el método conductimétrico dada su sencillez, precisión y fácil puesta a punto. Se usó un conductímetro marca Digimed (DM-32). En la Figura 2.4 se muestra una foto tomada durante la realización del ensayo de conductividad eléctrica



**Figura 2.4** Foto del ensayo de Conductimetría

Este es uno de los métodos más antiguos y en cierta forma más simple para su empleo. Los iones del electrolito transportan carga a través del seno de la solución. Debido a la energía térmica las moléculas del disolvente y los iones solvatados están colisionando continuamente y por tanto se mueven de manera aleatoria con cambios frecuentes de velocidad y dirección. Cuando se aplica un campo eléctrico a una solución, los iones experimentan una fuerza que los atrae hacia el electrodo con carga opuesta. Todos los

iones contribuyen al proceso de conducción, pero la fracción de corriente transportada por una especie dada está determinada por su concentración, su movilidad intrínseca en el medio, carga, tamaño, y la magnitud del gradiente de potencial que influye directamente en la migración de estos iones.

La conductancia de una solución (G) es el recíproco de la resistencia eléctrica y tiene unidades de  $\text{Ohm}^{-1}$  (en la nomenclatura del SI toma el nombre de Siemens (S))

$$G = \frac{1}{R}$$

La conductancia específica es la conductividad ( $\varphi$ ), que se define como el recíproco de la resistencia en  $\text{Ohm}^{-1}$  en 1 mL de líquido a una temperatura específica. La unidad de conductividad es  $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , o S/cm. La conductancia observada en una solución depende inversamente de la distancia, d, entre los electrodos y directamente de su área, A:

$$\frac{1}{R} = G = \varphi \cdot \frac{A}{d}$$

Para cada celda con electrodos fijos, la relación d/A es una constante llamada constante de la celda,  $\theta$ . Por tanto:

$$\varphi = \frac{1}{R} \frac{d}{A} = \frac{\theta}{R} = G \cdot \theta$$

Para las mediciones de conductancia una celda se calibra midiendo R cuando la celda contiene una solución estándar de resistencia específica conocida, y entonces se puede determinar la constante de la celda.

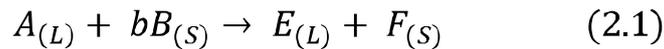
Las medidas conductimétricas directas sufren de falta de selectividad ya que cualquier especie cargada contribuye a la conductancia total de una solución. Por el contrario la alta sensibilidad del método lo convierte en importante instrumento analítico para ciertas aplicaciones.

Uno de los usos más frecuentes es la estimación de la pureza del agua. Además se emplean para determinar la concentración de soluciones que contienen un único electrolito fuerte, como las soluciones de bases o ácidos comunes. Un aumento casi lineal de la conductancia con la concentración se observa en soluciones que contienen 20% por peso de soluto. Los análisis se basan en curvas de calibración.

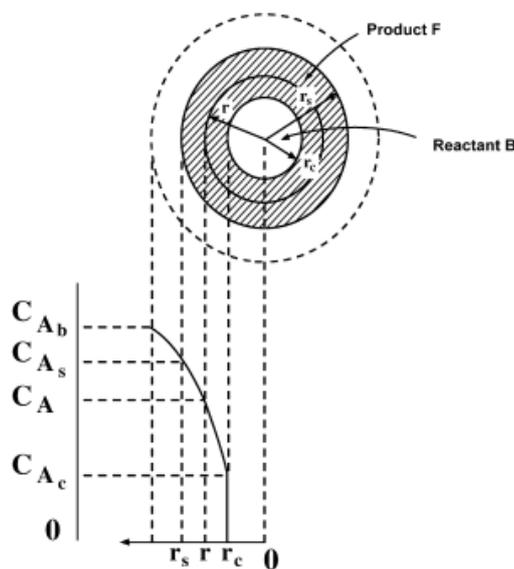
Las medidas de conductancia se emplean también para medir la salinidad del agua de mar en los trabajos oceanográficos.

### 2.5 Modelo matemático. Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción puzolánica.

La reacción puzolánica se define como una reacción heterogénea del tipo sólido-solución, donde un componente en fase líquida  $A_{(L)}$  reacciona con un sólido  $B_{(S)}$ , que puede escribirse de manera general por la ecuación química:



Supóngase que esta reacción obedece al modelo del núcleo menguante (MNM). De acuerdo con este modelo, a medida que se verifica la reacción de una solución A (con una concentración global dada  $C_{A_b}$ ) con un reactante sólido B (el cual es inicialmente una esfera de radio  $r_s$  en contacto con la solución A), se va formando una capa de productos de reacción F alrededor del núcleo que aún no ha reaccionado de reactante B (núcleo sin reaccionar de radio  $r_c$ ) que decrece gradualmente. Se supone que esta capa es porosa, por lo que debe tener lugar la difusión del reactante A a través de la capa de F para que ocurra la reacción en la interface de entre F y el núcleo sin reaccionar. Se considera que la temperatura es constante en toda la región heterogénea.  $E_{(L)}$  en la ecuación (2.1) representa los productos en fase líquida que pueden ser formados en reacciones del tipo sólido-solución.



**Figura 2.5** Perfil de concentraciones en un granulo esférico (Modelo del núcleo menguante).

Dos suposiciones adicionales son hechas (Bischoff, 1963, 1965; Villar-Cociña, 2005).

- Se conserva la forma esférica del gránulo y las densidades de F y B son iguales. En consecuencia el radio total del gránulo  $r_s$  no cambia con el tiempo y no existe una región intermedia entre el gránulo y la capa de productos F.
- La velocidad de movimiento de la interface es mucho más lenta que la velocidad de difusión de A a través de la capa de productos F (aproximación de estado pseudoestable (AESE)). Esto es válido cuando la concentración del reactante líquido  $C_L$  es mucho menor que la densidad molar del sólido  $\rho_s$  es decir,  $\frac{C_L}{\rho_s} \ll 1$ , que es generalmente el caso.

En el caso del sistema puzolana/ solución HC la reacción ocurre a través de los siguientes estados (Villar-Cociña, 2005):

- Difusión de los iones  $Ca^{2+}$  de la solución hasta la superficie de las partículas de puzolana.
- Adsorción de los iones  $Ca^{2+}$  en la superficie de la partícula de puzolana.
- Difusión de los iones  $Ca^{2+}$  a través de la capa de los productos de la reacción.
- Interacción química entre los iones  $Ca^{2+}$  y la puzolana.

Tomando en cuenta estas consideraciones y realizando un extenso tratamiento matemático que incluye otras suposiciones físicas puede obtenerse el siguiente modelo matemático que describe la cinética de reacción puzolánico en sistemas HC/puzolanas (para más detalles puede verse la Tesis de Villar Cociña, 2005, Villar-Cociña et. al, 2008).

$$C_t = \frac{0.23e^{-\frac{3t}{\tau}}(-1+e^{\frac{t}{\tau}})^{\frac{1}{\tau}}}{D_e r_s^2} + \frac{(0.23e^{-\frac{t}{\tau}})^{\frac{1}{\tau}}}{k r_s^2} - C_{corr} \quad (2.2)$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de HC y  $C_t=(C_A)_b$  es la pérdida absoluta de la concentración de HC con el tiempo.

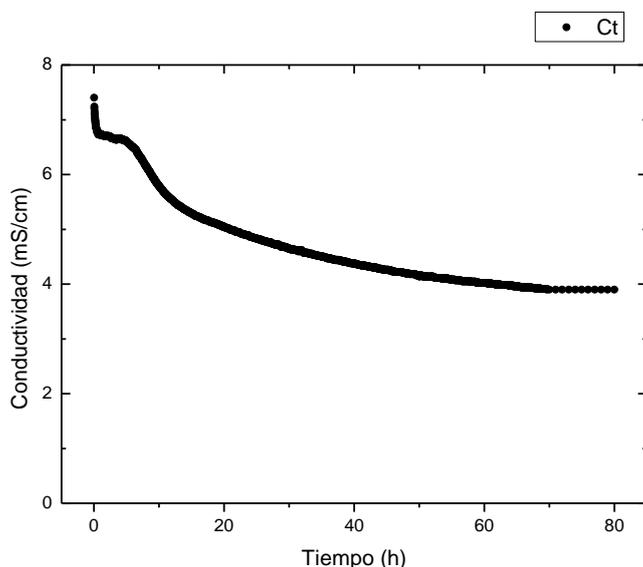
La ecuación (2.2) representa un modelo cinético-difusivo.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Cenizas de hojas de bambú cubano CHBC

#### 3.1.1 Actividad Puzolánica

En la Figura 3.1 se muestra la variación de la conductividad eléctrica para la muestra CHBC/HC, apreciándose un decrecimiento de la conductividad eléctrica de la suspensión. Este comportamiento es atribuido a la formación de productos insolubles con el correspondiente decrecimiento de la concentración de HC en la solución, lo cual trae como consecuencia una disminución de la conductividad eléctrica. En otras palabras, un decrecimiento de los iones  $Ca^{2+}$  libres debido al incremento de la fase de tipo C-S-H (o producto de reacción) produce un decrecimiento de la conductividad, cuya velocidad de cambio está en dependencia del grado de reactividad de la puzolana.



**Figura 3.1** Curva de conductividad vs tiempo de reacción para la muestra de CHBC calcinado a 500°C

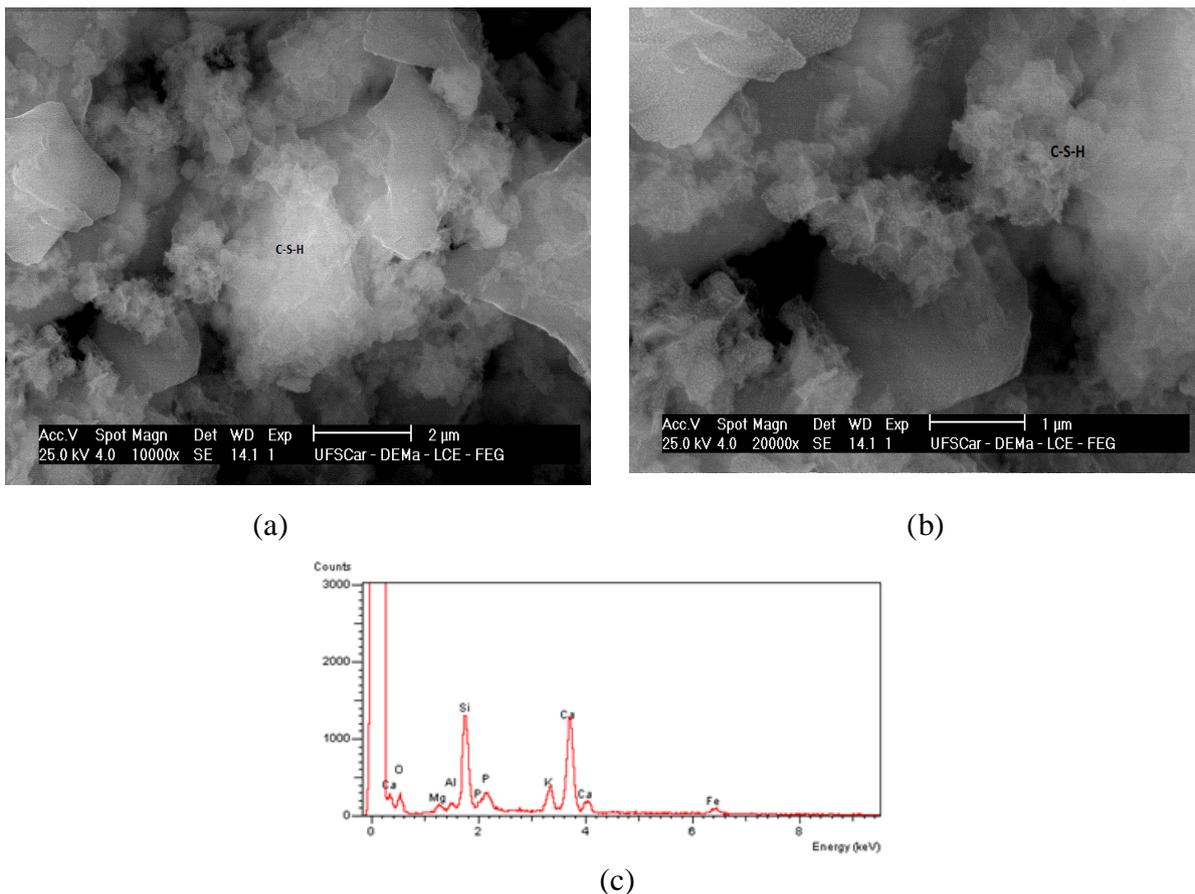
Una variación (pérdida) de la conductividad se aprecia a edades tempranas, posteriormente esta se hace más lenta hasta alcanzar una estabilización de la curva para instantes de tiempos mayores (en un valor próximo a 3.9 mS/cm), esto indica que la reacción ha concluido. Este decrecimiento de los valores de conductividad indica la presencia de actividad puzolánica de las CHBC. . Es necesario precisar que en este caso no se consume todo el HC de la solución, lo cual se aprecia en el resultado del ensayo. Esto pudiera verse como un índice de poca actividad puzolánica del material, sin embargo, se piensa que en este caso se debe al bajo % de  $SiO_2$  en la muestra (ver Tabla

2.1) debido a una combustión incompleta, esto se corrobora por la alta pérdida al fuego reportada en la Tabla 2.1. Esto fue provocado por el uso de un horno sin flujo de aire para el proceso de calcinación. Es evidente que al haber poca sílice amorfa y haber mantenido todas las normas del ensayo de conductividad eléctrica no es posible que se consuma todo el HC de la solución.

### 3.1.2 Morfología de los productos de reacción. Análisis con MEB

La microscopía electrónica de barrido (Donatello et al.) se realizó en un microscopio electrónico marca PHILIPS modelo XL30.

En las Figuras 3.2a y 3.2b se muestra la morfología de las muestras de CHBC calcinadas a 500° C después de la reacción. Se observa claramente la presencia de una estructura esponjosa y rugosa típica de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H). En la Figura 3.2c muestra el microanálisis de esas zonas, se aprecia notablemente la presencia del Ca y el Si



**Figura 3.2** (a) Micrografía MEB a 10000x de CHBC calcinadas a 500 °C después haber reaccionado con el HC; (b) a) Micrografía MEB a 20000x de CHBC calcinadas a 500 °C después haber reaccionado con el HC; (c) Microanálisis de la zona correspondiente a los C-S-H señalados en (a)

La presencia de los C-S-H corrobora el carácter puzolánico de la CHBC.

### 3.1.3 Aplicación del modelo matemático. Determinación de los parámetros cinéticos

Para ajustar el modelo matemático y comparar datas, es conveniente trabajar con la pérdida relativa de conductividad, la cual está dada por la siguiente ecuación:

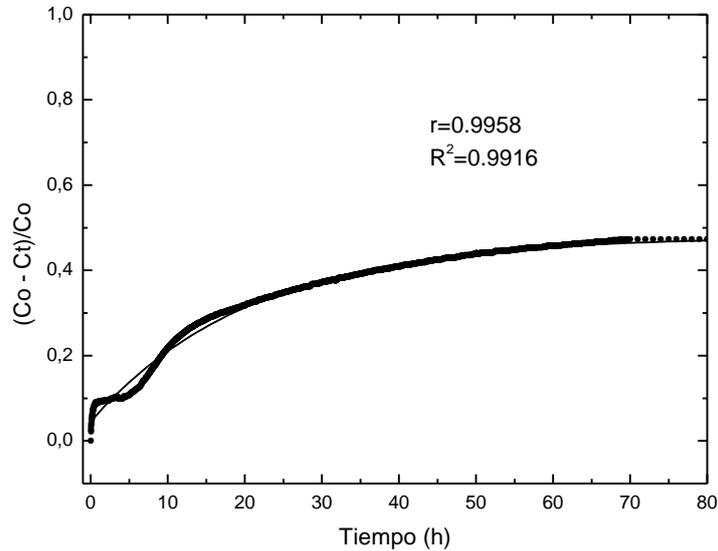
$$\xi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (3.1)$$

Donde  $\xi$  es la pérdida relativa de conductividad,  $C_0$  la conductividad inicial y  $C_t$  la pérdida absoluta de conductividad con el tiempo para la suspensión puzolana/HC. El uso de la ecuación (3.1) nos permite correlacionar directamente la concentración y la conductividad teniendo en cuenta su dependencia lineal (Villar et al., 2003) y, además, nos permite trabajar con una magnitud adimensional. Acorde a la (3.1) la ecuación (2.2) es transformada en:

$$\xi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - \frac{0.23e^{-\frac{3t}{\tau}}(-1 + e^{\frac{t}{\tau}}) \frac{1}{\tau}}{C_0 D_e r_s^2} + \frac{(0.23e^{-\frac{t}{\tau}}) \frac{1}{\tau}}{C_0 k r_s^2} - C_{corr} \quad (3.2)$$

En la Figura 3.3 se muestra la pérdida relativa de conductividad  $\xi$  versus el tiempo de reacción para la muestra CHBC/HC. La línea continua representa el modelo ajustado. El ajuste del modelo (ecuación 3.2) nos permite determinar los parámetros  $\tau$ ,  $D_e$  y  $K$ . Ajustando sucesivamente la pérdida relativa de conductividad con el tiempo al modelo en sus diferentes variantes (modelo con control cinético, modelo con control difusivo y modelo con control mixto (cinético-difusivo)) y realizando un análisis exhaustivo de los parámetros estadísticos más importantes tales como: coeficiente de correlación ( $r$ ), coeficiente of múltiple determinación ( $R^2$ ), 95% intervalo de confianza, suma de cuadrados residuales (SCR), dispersión de residuales, probabilidad de residuales y análisis de varianza (lo cual constituye una evaluación rigurosa del proceso de ajuste del modelo a los datos experimentales), se concluye, por tanto, que: para las CHBC el modelo con control cinético es el que muestra la mejor correspondencia con la data experimental. Esto significa que la velocidad de interacción química sobre la superficie del núcleo de la particular de puzolana es menos que la velocidad de difusión del reactante a través de la capa de productos de reacción formada alrededor del núcleo. Esto puede deberse a la alta porosidad de la capa de productos de reacción en este material, lo cual facilita un proceso de difusión rápido.

Los valores del parámetro  $\tau$  y la constante de velocidad de reacción  $K$  se muestran en la Tabla 3.1. En la Figura 3.3 se muestran los coeficientes de correlación y múltiple determinación.



**Figura 3.3.** Pérdida relativa de conductividad versus tiempo de reacción para la CHBC calcinada a 500°C. Círculo negro, experimental; línea continua, modelo.

**Tabla 3.1** Constante de velocidad de reacción, parámetro  $\tau$ ,  $C_{corr.}$  y parámetros estadísticos para la CHBC calcinada a 500°C.

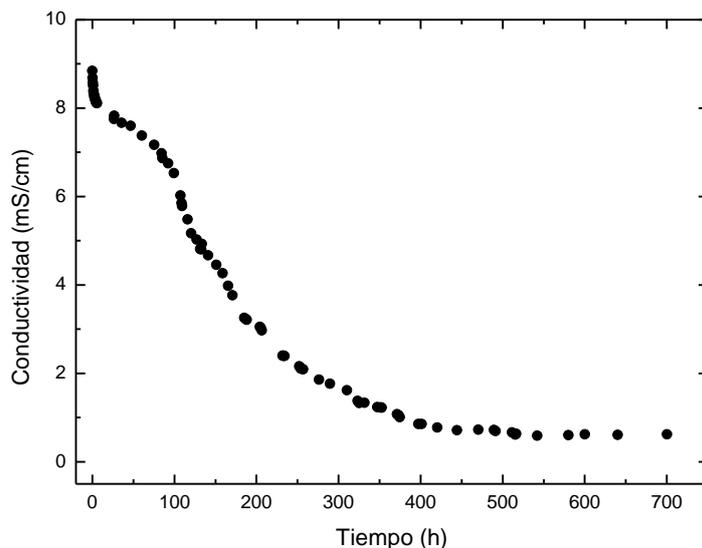
| Material<br>(Ceniza) | $\tau$ (h)       | Constante de<br>velocidad de<br>reacción ( $h^{-1}$ ) | $C_{corr.}$       | Coefficiente<br>de<br>correlación<br>(r) | Coefficiente de<br>múltiple<br>determinación<br>( $R^2$ ) | Suma de<br>cuadrados<br>residuales<br>(SCR) |
|----------------------|------------------|---|-------------------|--|---|---|
| CHBC                 | $17.40 \pm 0.03$ | $(2.33 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$                       | $0.534 \pm 0.005$ | 0.9983                                   | 0.9979  | 0.8715                                      |

De acuerdo con el valor de la constante de velocidad de reacción obtenida se puede afirmar que la CHBC es un buen material puzolánico con una alta reactividad (orden de  $10^{-2}h^{-1}$ ).

## 3.2 Cenizas de bagazo de caña de azúcar calcinadas en la caldera del central (CBCAC)

### 3.2.1 Actividad puzolánica

En la Figura 3.4 se muestra la variación de la conductividad eléctrica para la muestra CBCAC/HC, apreciándose un decrecimiento notable de la conductividad eléctrica de la suspensión. Este comportamiento es atribuido a la formación de fases hidratadas producidas durante la reacción puzolánica entre la CBCAC y el HC. Como resultado de esta reactividad, un decrecimiento en la concentración de HC en la solución es producido. Este rápido decrecimiento de los valores de conductividad indican una buena actividad puzolánica de las CBCAC, a pesar de las altas temperaturas alcanzadas dentro de las calderas.



**Figura 3.4** Curva de conductividad vs tiempo de reacción para la muestra de CBCAC

Se aprecia que se consume todo el HC de la solución, aunque para tiempos grandes (700 horas), lo cual indica de manera cualitativa que las CBCAC presentan una buena actividad puzolánica.

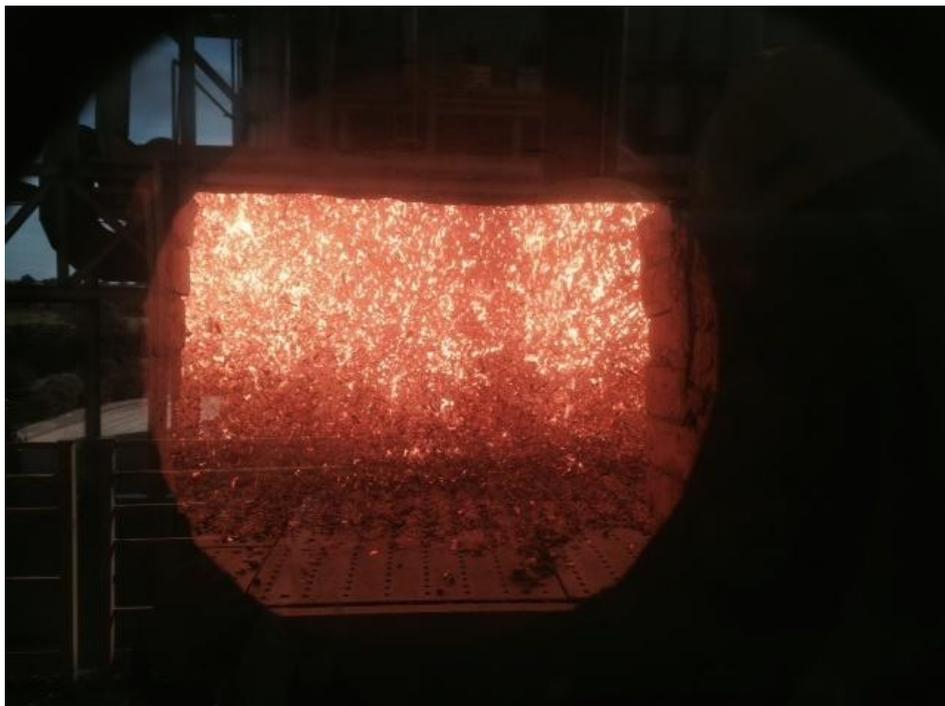
### 3.2.2 Morfología de los productos iniciales y después de la reacción. Análisis con MEB

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó en un microscopio electrónico marca PHILIPS modelo XL30 (Figura 3.5).

Es conocido que la temperatura en el interior de una caldera de central es generalmente alta y poco controlada (ver Figura 3.6), lo cual puede provocar cambios en la estructura de los materiales iniciales. Por esta razón es importante conocer la morfología del material inicial antes de la reacción.



**Figura 3.5** Fotografía tomada del microscopio electrónico de barrido utilizado en esta investigación.



**Figura 3.6** Fotografía tomada de la quema de bagazo en una caldera de central

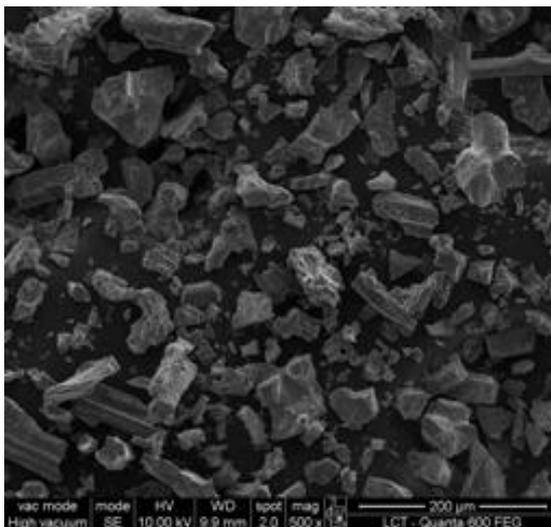
### 3.2.2.1 Morfología de las cenizas iniciales

Como se dijo anteriormente la morfología de la ceniza depende directamente del proceso y temperatura de calcinación. En las Figuras 3.7a, 3.7b y 3.7c se muestra un estudio morfológico por MEB de las cenizas iniciales.

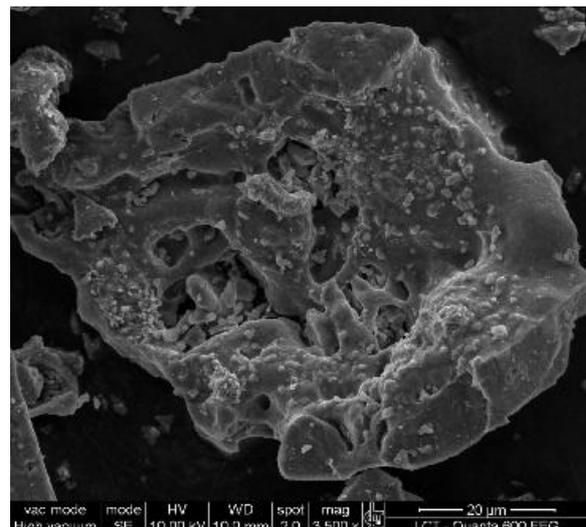
La micrografía 3.7a muestra una mezcla heterogénea de partículas de cristobalita y partículas de superficies suaves y porosas, típico de materiales orgánicos.

Las micrografías 3.7b y 3.7c muestran las estructuras a capas y porosas las cuales son características de la cristobalita.

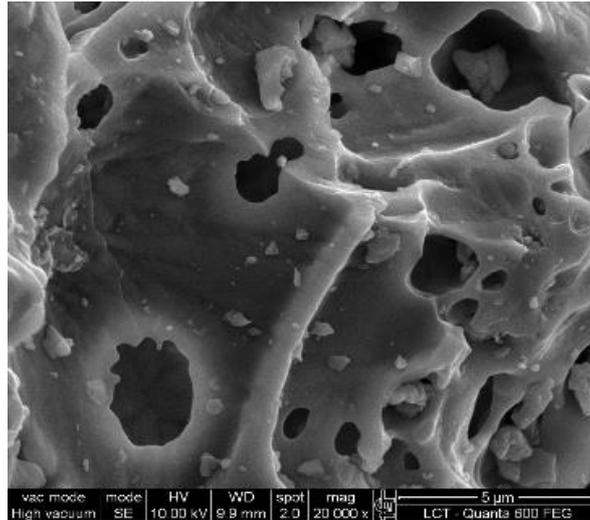
No obstante a la presencia de cristobalita en la ceniza, en la misma hay también cierta cantidad de material amorfo, responsable en alto grado de la reactividad del material. Esto puede verse el patrón de DRX de este material inicial mostrado en el capítulo anterior.



(a)



(b)

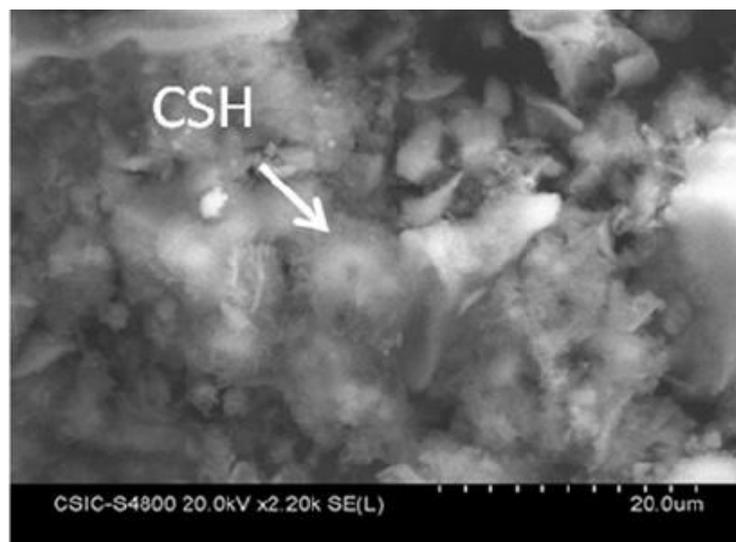


(c)

**Figura 3.7.** Micrografías MEB: (a) partículas de CBCAC, (b), (c), partícula de cristobalita

### 3.2.2.2 Morfología de las cenizas después de la reacción

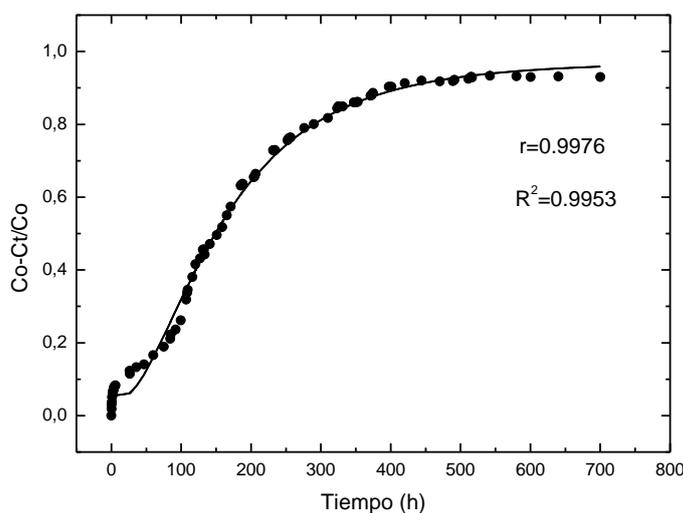
La Figura 3.8 muestra la morfología de partículas de CBCAC después de la reacción con HC. Se aprecia la existencia de los C-S-H rodeando el núcleo de las partículas de puzolanas. Son de aspecto esponjoso y áspero. Esto corrobora la reactividad del material con el HC.



**Figura 3.8.** Micrografía de CBCAC después de la reacción

### 3.2.3 Caracterización cuantitativa de la actividad puzolánica. Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción puzolánica

En la Figura 3.9 se muestra la pérdida relativa de conductividad  $\xi$  versus el tiempo de reacción para la muestra CBCAC/HC. La línea continua representa el modelo ajustado. El ajuste del modelo (ecuación 3.2) nos permite determinar los parámetros  $\tau$ ,  $D_e$  y  $K$ . Ajustando sucesivamente la pérdida relativa de conductividad con el tiempo al modelo en sus diferentes variantes (modelo con control cinético, modelo con control difusivo y modelo con control mixto (cinético-difusivo)) y realizando un análisis exhaustivo de los parámetros estadísticos más importantes tales como: coeficiente de correlación ( $r$ ), coeficiente de múltiple determinación ( $R^2$ ), 95% intervalo de confianza, suma de cuadrados residuales (SCR), dispersión de residuales, probabilidad de residuales y análisis de varianza (lo cual constituye una evaluación rigurosa del proceso de ajuste del modelo a los datos experimentales), se puede concluir que: para las CBCAC el modelo con control cinético-difusivo es el que muestra la mejor correspondencia con la data experimental. Esto significa que la velocidad de interacción química sobre la superficie del núcleo de la particular de puzolana es comparable con la velocidad de difusión del reactante a través de la capa de productos de reacción formada alrededor del núcleo. Por consiguiente, ambos procesos determinan la velocidad general del proceso completo.



**Figura 3.9** Pérdida relativa de conductividad versus tiempo de reacción para la CBCAC. Círculo negro, experimental; línea continua, modelo.

Los valores del parámetro  $\tau$  y la constante de velocidad de reacción  $K$  se muestran en la Tabla 3.2. En la Figura 3.9 se muestran los coeficientes de correlación y múltiple determinación.

**Tabla 3.2** Constante de velocidad de reacción, parámetro  $\tau$ ,  $C_{\text{corr}}$  y parámetros estadísticos para la CBCAC.

| Material<br>(Ceniza) | $\tau$ (h) | Coefficiente de<br>difusión $D_e$<br>( $\text{mm}^2/\text{h}$ ) | Constante de<br>velocidad de<br>reacción ( $\text{h}^{-1}$ ) | $C_{\text{corr}}$ | Coefficiente<br>de<br>correlación<br>(r) | Coefficiente de<br>múltiple<br>determinacion<br>( $R^2$ ) | Suma de<br>cuadrados<br>residuales<br>(SCR) |
|----------------------|------------|---|--|-------------------|--|---|---|
| CBCAC                | 156.6±3.8  | (1.74±0.08). $10^{-3}$  | (5.34±0.95). $10^{-3}$                                       | 0.036±0.007       | 0.9976                                   | 0.9953  | 0.0040                                      |

De acuerdo con los valores obtenidos de la constante de velocidad de reacción (orden de  $10^{-3} \text{ h}^{-1}$ ) se afirma que este material presenta buena reactividad puzolánica, similar a otros materiales más estudiados como por ejemplo la ceniza de cáscara de arroz.

### 3.3 Comparación entre ambos residuos puzolánicos

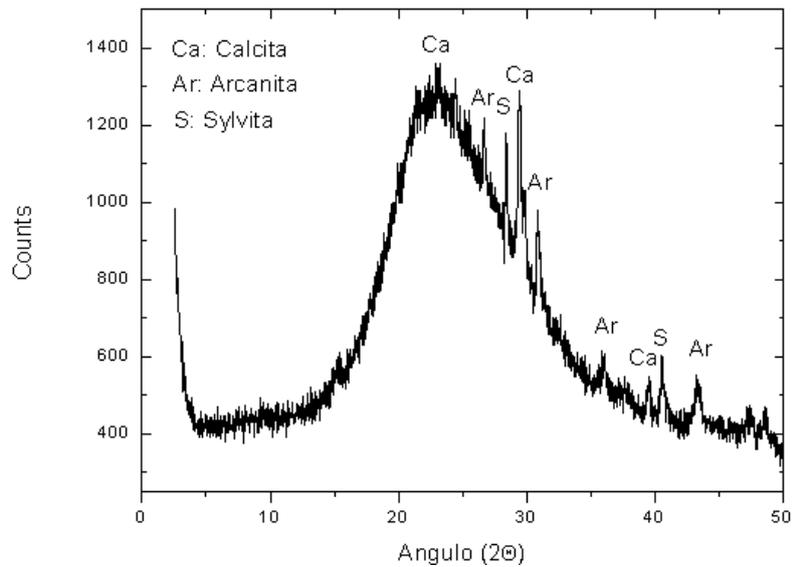
A continuación se presenta una comparación entre ambos residuos, lo cual es conveniente a la hora de proponer el uso de uno u otro material desde el punto de vista industrial.

#### 3.3.1 Composición química

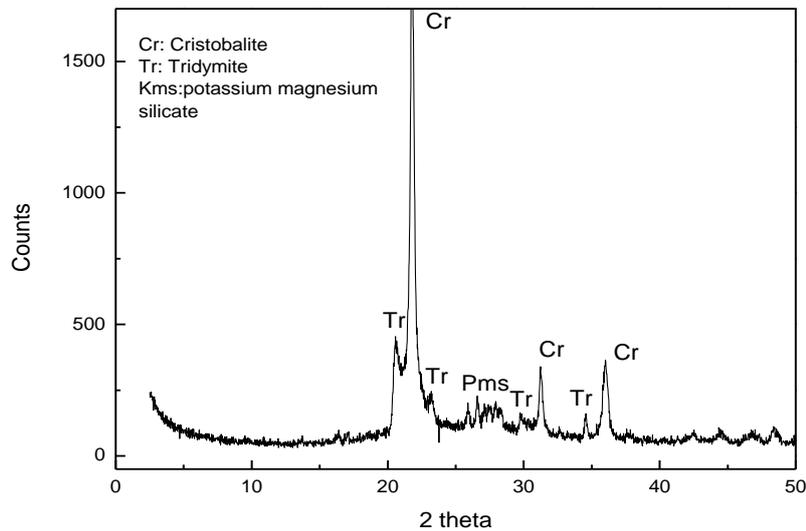
De acuerdo con la Tabla 2.1 (Tabla composición química capítulo 2), se aprecia una diferencia sustancial en el contenido de  $\text{SiO}_2$  entre ambas muestras, lo que a juicio del autor marca la diferencia en el consumo de HC entre un material y otro. El bajo % de  $\text{SiO}_2$  en la muestra de CHBC se debe a la ausencia de flujo de aire en el horno utilizado para la calcinación, lo cual provoca una combustión incompleta que se refleja en la alta pérdida al fuego que se reporta.

#### 3.3.2 Composición mineralógica

A continuación se presentan los patrones de DRX para ambas muestras:



(a)



(b)

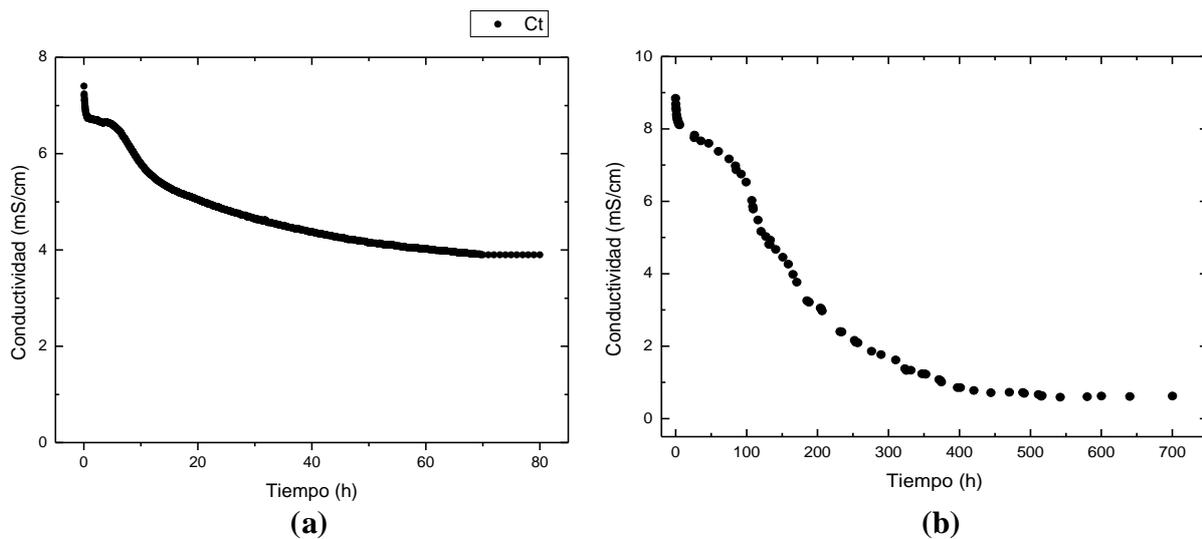
**Figura 3.10** Patrones de DRX de las muestras: a) CHBC, b) CBCAC.

En ambas muestras se aprecian fases amorfas, en el caso de CHBC en el halo formado entre 15 y 35 grados, mientras que para el caso de CBCAC el halo es más pequeño y formado entre 20 y 30 grados. Es notable el mayor grado de amorficidad y la casi total ausencia de fases cristalinas en la muestra de CHBC, lo cual nos muestra la enorme potencialidad de este material como puzolana. Este patrón es muy similar al del humo de sílice (HS) (Sánchez de Rojas et al.,1999) considerada la mejor puzolana del mundo, la cual es un residuo de la industria del silicón y solo la poseen los países desarrollados.

En el caso de CHBC se aprecian solo algunas trazas de fases cristalinas como son: calcita, sylvina y arcanita, mientras que para el caso de CBCAC es notable la presencia de cristobalita (dada la alta temperatura de la caldera que provoca recristalización de la sílice amorfa) y trazas de tridimita y silicato de potasio magnesio.

### 3.3.3 Actividad puzolánica

En la figura siguiente se muestran las curvas de pérdida absoluta de conductividad en sistemas puzolana/HC para ambas muestras.



**Figura 3.11** Curva de conductividad vs tiempo de reacción; (a) muestra de CHBC; (b) muestra de CBCAC

En ambos casos se observa el consumo de hidróxido de calcio, lo cual muestra la ocurrencia de la reacción puzolánica. A edades tempranas se aprecia una disminución más rápida para el caso de CHBC a diferencia de la muestra de CBCAC cuya disminución comienza más lentamente. Para el caso de CHBC la reacción termina bastante rápido (solo 70 h de reacción aproximadamente) quedando una cantidad de HC remanente en la solución. Esto se debe a la combustión incompleta de los residuos de bambú producto de la no existencia de flujo de aire en el horno empleado para su calcinación y por consiguiente la poca cantidad de  $\text{SiO}_2$  (solo 46% aproximadamente), no obstante los resultados que muestran los patrones de DRX y el análisis de MEB soportan el buen carácter puzolánico desde el punto de vista cualitativo de este material. Para el caso de CBCAC la reacción culmina para un tiempo mucho mayor (500h aproximadamente) consumiéndose prácticamente todo el HC de la solución. Este resultado, conjuntamente con los resultados de DRX y MEB ratifica cualitativamente el buen comportamiento puzolánico de este material.

### 3.3.4 Análisis morfológico por MEB

En el caso de ambos materiales se observa la presencia de los silicatos de calcio hidratados (fases C-S-H) típico de los productos de la reacción puzolánica (Ver Figuras 3.2 y 3.8).

### 3.3.5 Caracterización cuantitativa de la actividad puzolánica

En la Tabla siguiente se muestran los resultados del ajuste de los modelos para ambos casos.

**Tabla 3.3** Constantes de velocidad de reacción, parámetros  $\tau$ ,  $C_{corr.}$ , y parámetros estadísticos para la CBCAC.

| Material (Ceniza) | $\tau$ (h) | Constante de velocidad de reacción ( $h^{-1}$ ) | $C_{corr.}$ | Coefficiente de correlación (r) | Coefficiente de múltiple determinación ( $R^2$ ) | Suma de cuadrados residuales (SCR) |
|-------------------|------------|---|-------------|---------------------------------|--|------------------------------------|
| CHBC              | 17.40±0.03 | (2.33±0.01). $10^{-2}$                          | 0.534±0.005 | 0.9983                          | 0.9979   | 0.8715                             |
| CBCAC             | 156.6±3.8  | (5.34±0.95). $10^{-3}$                          | 0.036±0.007 | 0.9976                          | 0.9953   | 0.0040                             |

De acuerdo con estos resultados se observa que la CHBC muestra una constante de velocidad de reacción de orden del orden de  $10^{-2}h^{-1}$  mayor que la constante de velocidad de reacción para la CBCAC. Esto permite comparar cuantitativamente la reactividad puzolánica de ambos materiales, teniendo la CHBC más reactividad puzolánica que la CBCAC a pesar de la poca cantidad de sílice en la ceniza de bambú debido a las razones explicadas anteriormente.

La posibilidad de contar con materiales con diferentes reactividades es muy útil a la hora de emplear una u otra como aditivo al cemento, lo cual dependerá de las características de la obra a construir y de las características del sitio de construcción.

## CONCLUSIONES

1. Del análisis químico se obtuvo que ambas muestras están formadas por los mismos óxidos, pero con diferentes contenidos. La principal diferencia está en el bajo contenido de  $\text{SiO}_2$  en las CHBC, esto se debe a la ausencia de flujo de aire en el horno utilizado para la calcinación. Esto provocó una calcinación incompleta, reflejada en la alta pérdida al fuego reportadas en los resultados de dicho análisis.
2. De acuerdo con la DRX, ambas muestras presentan bandas que indican la presencia de fases amorfas en las cenizas. Es necesario enfatizar en la alta naturaleza amorfa de la CHBC comparable con la del humo de sílice, que es considerada la mejor puzolana del mundo.
3. Del ensayo de actividad puzolánica se concluye que ambos materiales consumen el HC de la solución, aunque lo hacen con diferentes velocidades. La CHBC posee una más rápida variación de la conductividad a edades tempranas y termina la reacción al cabo de solo 70h, aunque queda un remanente de HC en la solución. En el caso de la CBCAC la conductividad decrece más lentamente y la reacción acaba para un tiempo mucho mayor de alrededor de 700h. De acuerdo con lo anterior se puede afirmar que cualitativamente ambos materiales presentan actividad puzolánica.
4. Desde el punto de vista cuantitativo, los valores de la constante de velocidad de reacción, obtenidos en el ajuste del modelo cinético-difusivo, muestran que ambas puzolanas presentan una buena actividad puzolánica. Las CHBC presentan un valor mayor de  $2.33 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , mientras que la CBCAC tienen una constante de velocidad de reacción de  $5.34 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ . Esto demuestra el gran potencial puzolánico de estos residuos y su posible uso como adiciones reactivas al cemento, siendo más reactivo la CHBC en comparación con la CBCAC.
5. La disponibilidad de contar con materiales puzolánicos que presenten diferentes velocidades de reacción puede convertirse en una importante ventaja tecnológica en la fabricación de nuevos cementos mezclados que incluyan puzolanas naturales, así como materiales térmicamente activados. La selección de una u otra adición dependerá de las características de la obra a construir y de las características del sitio de construcción.

## **RECOMENDACIONES**

1. Tener en cuenta la realización del proceso de calcinación de residuos agroindustriales en hornos con flujo de aire para lograr una combustión lo más completa posible.
2. Repetir el ensayo de actividad puzolánica por el método conductimétrico en la muestra de CHBC realizando la calcinación de los residuos como mencionamos en la recomendación anterior. Esto debe mejorar aún más las características puzolánicas de los residuos del bambú.
3. Realizar como parte de la continuidad de este trabajo ensayos mecánicos y de durabilidad en morteros adicionados con distintos porcentos de cemento más CHBC y CBCAC, estableciendo las dosificaciones óptimas para su utilización en la industria cementera cubana.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adesanya, D. A. & Raheem, A. A. (2009). A study of the workability and compressive strength characteristics of corn cob ash blended cement concrete. *Construction and Building Materials* 23, pp 311-317.
- Adesanya, D. A. & Raheem, A. A. (2009). Development of corn cob ash blended cement. *Construction and Building Materials*, 23, pp 347-352.
- Baguant, K. (1995). Properties of concrete with bagasse ash as fine aggregate. In: Malhotra, V.M (Ed), *Proceeding of the Fifth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, silica Fume, Slag and Natural Pozzolan in Concrete*, vol.1.
- Berry, E. & Malhotra, S.K. (1980). Fly ash for use in concrete-A critical review. *ACI Journal*, 72(2), pp 59-73.
- Bischoff, K. B. (1963). Accuracy of the pseudo steady state approximation for moving boundary diffusion problems. *Chemical Engineering Science*, 18, pp 711-713.
- Bischoff, K. B. (1965). Further comments on the pseudo steady state approximation for moving boundary diffusion problems. *Chemical Engineering Science*, 20, pp 783-784.
- Boateng, A. & Skeete, D. (1990). Incineration of rice hull for use a cementitious material: the guyana experience. *Cement and Concrete Research*, 20, pp 795-802.
- Chandrasekhar, S., Satyanarayana, K. G., Pramada, P. N., Raghavan, P. & Gupta, T. N. (2003). Review. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview. *Journal of Materials Science* 38, pp 3159-3168.
- Donatello, S., Tyrer, M. & Cheeseman, C. R. (2010). Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 32, pp 121-127.
- Frias, M., Villar-Cocina, E., Valencia-Morales, E. (2007). Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. *Waste Management*, 27, pp 533-538.
- Frías, M. & Villar-Cociña, E. (2007). Influence of calcining temperature on the activation of sugar-cane bagasse: kinetic parameters. *Advances in Cement Research*, 19(3), pp 109-115.
- Frías, M., Villar-Cociña, E. & Savastano, H. (2011). Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement & Concrete Composites*, doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.02.003, pp
- Givi, A. N., Rashid, S. A., Nora, F. & Salleh, M. A. M. (2010). Contribution of Rice Husk Ash to the Properties of Mortar and Concrete: A Review. *Journal of American Science*, 6(3), pp 157-165.
- Greenberg, S. A. (1961). Reaction between silica and calcium hydroxide solutions. I. kinetics in the temperature range 30 to 85°C. *J.Phys. Chem.*, 65, pp 12-16.
- Greenberg, S. A. & Chang, T. N. (1965). The Hydration of Tricalcium Silicate. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(2), pp 553-561.

- Heikal, M., El-Didamony, H., Helmy, I. M. & Abd El-Raouf, F. (2003). Pozzolanic Activity of Fly Ash. *Sil Ind.*, 68(9-10), pp 111-117.
- James, J. & Rao, M. S. (1986). Reactivity of rice husk ash. *Cement and Concrete Research*, 16, pp 296-302.
- Jander, W. (1927). Reactions in solid state at high temperature. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 163(1-2), pp 1-30.
- Khangaonkar, P. R., Rahmat, A. & Jolly Kutty, K. G. (1992). Kinetic study of the hydrothermal reaction between lime and rice-husk-ash silica. *Cement and Concrete Research*, 22(4), pp 577-588.
- Kondo, R., Lee, K. & Diamon, M. (1976). Kinetics and mechanism of hydrothermal reaction in lime– quartz– water systems. *J. Ceram. Soc. (Japan)*, 84, pp 573-578.
- Larbi, J.A & Bijen, M.J.M. (1990). The Chemistry of the pore fluid of Silica Fume-Blended Cement Systems. *Cement and Concrete Research*, 20, pp 506-516.
- Malhotra, S.K. & Dave, N.G. (1999). Investigations into the effect of addition of fly ash and burnt clay pozzolana of certain engineering properties of cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 21, pp 285-291.
- Martirena, J. F., Middendorf, B., Gehrke, M. & Budelmann, H. (1998). Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. *Cement and Concrete Research*, 28(11), pp 1525-1536.
- Massazza, F. (1976). Chemistry of pozzolanic additions and mixed cement. *Il Cemento*, 73(1), pp 3-93.
- Nuntachai Chusilp, C. J., Kraiwood Kiattikomol (2009). Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. *Construction and Building Materials*, 23, pp 3352-3358.
- Payá, J., Monzo, J., Borrachero, M. V. & Peris-Mora, E. (1995). Mechanical Treatment of Fly Ashes. Part1: Physico-Chemical Characterization of Ground Fly Ash. *Cement and Concrete Research*, 25, pp 1469-1479.
- Payá, J., Monzo, J., Borrachero, M. V., Mellado, A. & Ordoñez, L. M. (2001). Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*, 31, pp 227-231.
- Sánchez de Rojas, M. I., Rivera, J. & Frías, M. (1999). Influence of microsilica state on pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research*, 29, pp 945-949.
- Sata, V., Jaturapitakkul, C. & Kiattikomol, K. (2007). Influence of pozzolan from various by-product materials on mechanical properties of high-strength concrete. *Construction and Building Materials*, 21, pp 1589-1598.
- Shi, C. & Day, R. L. (2000). Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators - Part I. Reaction kinetics. *Cement and Concrete Research*, 30(1), pp 51-58.
- Singh, N.B., Dasa, S.S. Singh, N.P. & Dwivedi, V.N. (2007). Hydration of bamboo leaf ash blended Portland cement. *Ind. J. Eng. Master. Sci*, 14(1), pp 67-76.
- Smith, J. M. (1991): *Engineering of Chemical Kinetics*, Continental Eds. Mexico, in Spanish.

- Sudin, K. & Swamy, N. (2006). Bamboo and wood fibre cement composites for sustainable infrastructure regeneration. *Journal of Materials Science*, 41, pp 6917-6924.
- Tamhankar, S. S. & Doraiswamy, L. K. (1979). Analysis of Solid-Solid Reactions: A Review. *AIChE Journal*, 25(4), pp 561-582.
- Tashima, M.M, Silva, C.A.R, Akasaki, J.L. & Borbosa, M.B. (2004).The possibility of adding the Rice Husk Ash (RHA) to the concrete. In the Proceedings of the 2004 International RILEM Conference on the Use of recycled materials in Building and Structures.pp 778-786
- Taylor, H. F. W. (1997): *Cement Chemistry*, 2<sup>a</sup> Edition ed., Thomas Telford Publishing.London. p 434.
- Valencia-Morales, E., Villar-Cociña, E., Frías, M., Santos, S. F. & Savastano, H. (2009). Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. *Cement & Concrete Composites*, 31, pp 22-28.
- Vegas, I., Frías, M., Urreta, J. & San José, J. T. (2006). Obtención de una adición puzolánica a partir de la calcinación controlada de lodos de destintado de papel: estudio de prestaciones en matrices de cemento. *Materiales de Construcción*, 56, pp 49-60.
- Villar-Cociña, E. (2005): Modelos cinéticos para la caracterización de materiales puzolánicos y mezclas de moldeo para fundición de hierro. Doctoral Thesis. Physics. Central University of Las Villas. Santa Clara, Cuba. p 168.
- Villar-Cociña, E., Frias, M., Valencia-Morales, E. & Sánchez de Rojas, M. I. (2006). An evaluation of different kinetic models for determining the kinetic coefficients in sugar cane straw–clay ash/lime system. *Advances in Cement Research*, 18(1), pp 17-26.
- Villar-Cociña, E., Frías, M., Valencia-Morales, E. & Savastano, H. (2009). Study of the pozzolanic reaction kinetics in sugar cane bagasse–clay ash/calcium hydroxide system: kinetic parameters and pozzolanic activity. *Advances in Cement Research*, 21(1), pp 23-30.
- Villar-Cociña, E., Frias Rojas, M. & Valencia Morales, E. (2008a). Sugar cane as pozzolanic materials: Application of a mathematical model. *ACI Materials Journal*, (May/June), pp 258-264.
- Villar-Cociña, E., Rojas, M. F. & Morales, E. V. (2008b). Sugar cane wastes as pozzolanic materials: Application of mathematical model. *ACI Materials Journal*, 105(3), pp 258-264.
- Villar-Cociña, E., Valencia-Morales, E., Gonzalez-Rodríguez, R. & Hernandez-Ruíz, J. (2003). Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A... *Cement and Concrete Research*, 33(4), pp 517-524.
- Villar-Cociña, E., Valencia-Morales, E., Santos, S. F., Savastano, H. & Frías, M. (2011). Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cement & Concrete Composites* 33, pp 68-73.

- Villar Cociña, E. F., M.; Tabalero, R (2011): Adiciones activas al cemento: Inventario, caracterización y propiedades. Vicente Amigó, H. S., Silvio Delvasto, Alejandro Manzano *Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción*. Valencia, Universitat Politecnica de Valencia.
- Wang, L., Seal, R.K. & Roy, A. (2001). Investigation of utilization of amorphous silica residues as supplementary cementing materials. *Advances in Cement Research*, 13, pp 85-89.
- Zuravlev, V.F., Lesking, I.G. & Tempelman, R.G. *Jour. Appl. Chem.*, 21.