UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas

MFC
Facultad de Matemática
Física y Computación

Departamento de Física

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Caracterización y evaluación de mezclas binarias puzolánicas para la elaboración de cementos ternarios eco-eficientes

Autor: Alejandro León Grande

Tutor: Dr. Ernesto Villar Cociña

Santa Clara, julio, 2019

Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas

MFC
Facultad de Matemática
Física y Computación

Academic Departament
of Physics

DIPLOMA THESIS

Title: Characterization and evaluation of pozzolanic binary mixtures for the production of eco-efficient ternary cements

Author: Alejandro León Grande

Thesis Director: PhD Ernesto Villar Cociña

Santa Clara, July, 2019

Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual

Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

Dedicado a
mis padres

Agradecimientos

Agradezco a mis padres Ana Cira y Félix Jesús por el apoyo incondicional recibido en estos cinco años de carrera universitaria, ya que sin ellos no hubiese sido posible llegar donde estoy, por tanto este trabajo va para ellos con mucho cariño. A mi tutor Dr. Ernesto Villar Cociña por su gran ayuda en el desarrollo de este trabajo de diploma. A mi familia en general, profesores, amigos y todas las personas que de una forma u otra me han impulsado positivamente a lo largo de esta maravillosa etapa de mi vida.

Resumen

En el presente trabajo se realiza una caracterización cualitativa y cuantitativa de las cenizas de hoja de bambú (CHBC) y las cenizas de bagazo de caña de azúcar (CBCAC). Para el análisis cualitativo se utilizaron técnicas experimentales como la fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido. Para el estudio de la cinética de la reacción de los sistemas puzolana/cal se realizó el ensayo de conductividad eléctrica. La descripción cuantitativa fue posible mediante el cálculo de los parámetros cinéticos (constante de reacción y coeficiente de difusión) a partir de un modelo cinético-difusivo. Los resultados mostraron que ambas cenizas están formadas principalmente por sílice amorfa mostrando una alta actividad puzolánica. El cálculo de los parámetros cinéticos mostró que la actividad puzolánica de las mezclas de CBCAC+CHBC es mayor a la de CBCAC100 pero menor que la de CHBC100. El cálculo de los índices de amorficidad y cristalinidad muestra para la mezcla de CBCAC50+CHBC50 un valor de 42.24 % y 57.76 %, la de CBCAC60+CHBC40 de 58.61 % y 41.39 % y la de CBCAC70+CHBC30 de 56.10 % y 43.90 % respectivamente.

Palabras Clave: actividad puzolánica, residuos agroindustriales, mezclas binarias puzolánicas, modelo cinético-difusivo, parámetros cinéticos.

In the present work, a qualitative and quantitative characterization of bamboo leaf ash (CHBC) and sugar cane bagasse ash (CBCAC). For the qualitative analysis, experimental techniques such as X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used. For the study of the kinetics of the reaction of the pozzolan/lime systems, the electric conductivity test was carried out. The quantitative description was possible by calculating the kinetic parameters (reaction constant and diffusion coefficient) from a kinetic-diffusive model. The results showed that both ashes are formed mainly by amorphous silica showing a high pozzolanic activity. The calculation of the kinetic parameters showed that the pozzolanic activity of the CBCAC + CHBC mixtures is higher than that of CBCAC100 but lower than that of CHBC100. The calculation of the amorphousness and crystallinity indexes shows a value of 42.24 % and 57.76 % for CBCAC50+CHBC50, that of CBCAC60+CHBC40 of 58.61 % and 41.39 % and that of CBCAC70+CHBC30 of 56.10 % and 43.90 % respectively.

Keywords: pozzolanic activity, agroindustrial residues, pozzolanic binary mixtures, kinetic-diffusive model, kinetic parameters.

Índice general

Agradecimientos **III**

Resumen **V**

Lista de figuras **IX**

Lista de tablas **XI**

Lista de siglas **XIII**

Introducción **XV**

1 Marco Teórico **1**
1.1 Puzolanas. Actividad Puzolánica . . . 1
1.1.1 Materiales Puzolánicos . . . 1
1.1.2 Actividad Puzolánica . . . 1
1.1.3 Tipos de Puzolanas . . . 2
1.1.3.1 Puzolanas Naturales . . . 3
1.1.3.2 Puzolanas Artificiales . . . 5
1.1.4 Ventajas de las Puzolanas . . . 5
1.2 Residuos Agroindustriales . . . 7
1.2.1 La Agro - industria . . . 7
1.2.2 Bio Residuos . . . 7
1.2.3 Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) . . . 8
1.2.3.1 Ceniza de Cáscara de Arroz (CCA) . . . 8
1.2.3.2 Ceniza de Palma de Aceite (CPA) . . . 10
1.2.3.3 Ceniza de bagazo (CB) . . . 11
1.2.3.4 Ceniza de residuo de Madera (CRM) . . . 12
1.2.3.5 Ceniza de Mazorca de Maíz (CMM) . . . 13
1.2.3.6 Ceniza de Hoja de Bambú (CHBC) . . . 13
1.2.3.7 Humo de Sílice (HS) . . . 14
1.2.4 Repercusión del uso de Residuos Agroindustriales . . . 15
1.3 Mezclas Binarias Puzolánicas . . . 16
1.3.1 Ceniza de Bagazo de Caña-Ceniza de Arcilla/CH (SCBCA) . . . 16
1.3.2 Ceniza de Paja de Caña-Ceniza de Arcilla/CH (SCSCA) . . . 16
1.3.3 Lodo Papelero-Ceniza Volante/CH . . . 16
1.4 Cementos Binarios y Ternarios . . . 17

1.4.1 Sistemas Compuestos . . . 17
1.4.1.1 Sistemas Binarios . . . 17
1.4.1.2 Sistemas Ternarios . . . 18
1.4.2 Ventajas del uso de los Cementos Ternarios . . . 18
1.4.3 Uso de los Cementos Ternarios . . . 19
1.4.4 Barreras que Dificultan su Implementación . . . 19

2 Materiales y Métodos 21
2.1 Obtención y Preparación de los Materiales . . . 21
2.1.1 Ceniza de Hoja de Bambú . . . 21
2.1.2 Ceniza de Bagazo de Caña . . . 21
2.2 Técnicas Experimentales y Actividad Puzolánica . . . 21
2.2.1 Características Químicas . . . 21
2.2.2 Actividad Puzolánica en Solución Saturada de Hidróxido de Calcio . . . 22
2.3 Modelo Matemático . . . 22
2.3.1 Modelo Cinético Difusivo . . . 22
2.3.2 Ecuación de Eyring . . . 25
2.4 Índice de Amorficidad y Cristalinidad de los Materiales . . . 26
2.4.1 Índice de Amorficidad . . . 26
2.4.2 Índice de Cristalinidad . . . 26

3 Análisis de los Resultados 29
3.1 Caracterización de las Cenizas . . . 29
3.1.1 Composición Química y Mineralógica . . . 29
3.2 Actividad Puzolánica de las Muestras . . . 31
3.2.1 Conductividad Eléctrica . . . 31
3.2.2 Análisis Cuantitativo. Cálculo de los Parámetros Cinéticos de la Reacción Puzolánica . . . 33
3.3 Cálculo del Índice de Amorficidad para las Mezclas Binarias . . . 35
3.3.1 Residuos CBCAC100 y CHBC100 . . . 35
3.3.2 Mezcla CBCAC50+CHBC50 . . . 35
3.3.3 Mezcla CBCAC60+CHBC40 . . . 35
3.3.4 Mezcla CBCAC70+CHBC30 . . . 35

Conclusiones 37

Recomendaciones 39

Bibliografía 41

Índice de figuras

1.1 Clasificación de las puzolanas (Soria Santamaría 1983). 3
1.2 Puzolana natural de orígen volcánico pumítico (izquierda). Micrografía de una ceniza volante de tipo F (derecha) (Alejandro 2006). 4
1.3 Granos de arroz con cáscara (izquierda), ceniza de cáscara de arroz antes de ser molida (centro) y después de molida (derecha) (Aprianti y col. 2015). 9
1.4 Palma de aceite (izquierda) y la ceniza de esta planta (derecha) (Aprianti y col. 2015). 10
1.5 Bagazo de caña de azúcar (izquierda) y su ceniza (derecha) (Lefran 2014; Frías-Rojas y col. 2017). 11
1.6 Residuo de madera (izquierda) con su respectiva ceniza (derecha). 12
1.7 Residuos de maíz (izquierda) y su respectiva ceniza (derecha). 13
1.8 Hoja de bambú (izquierda) y su respectiva ceniza (derecha) (Villar Cociña y col. 2018) (Ernesto Villar-Cociña, Loic Rodier y col. 2019). 14
1.9 Humo de Sílice (Ernesto Villar-Cociña, Loic Rodier y col. 2019). 15
1.10 Diagrama ternario (Sindy 2010). 18
1.11 Eurotúnel (izquierda), Branda Worli sea link (medio) y Akashi Kaiko bridge, Japan (derecha) (Cociña 2014). 19

2.1 Equipos utilizados para el análisis de las cenizas. RigakuMiniflex 600 (izquierda), XRF Philips Venus 100 minilab (medio) y Hitachi Tm 3000 (derecha) [imágenes extraídas de internet]. 22
2.2 Esquema que muestra la variación de las concentraciones según el DNM (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006). 23
2.3 Gráfica de energía (Henderson 2010). 26

3.1 Patrones de rayos X de los residuos CHBC (izquierda) y CBCAC (derecha). . . 30
3.2 Morfología de las cenizas de las cenizas antes (arriba) y después de la reación (abajo) a-) CBCAC b-) CHBC. 30
3.3 Patrones de rayos X de las mezclas binarias de CHBC y CBCAC. 31
3.4 Variación de conductividad con el tiempo de reacción para las muestras binarias cenizas de bagazo y cenizas de hojas de bambú/CH. 32
3.5 Pérdida relativa de conductividad con el tiempo de reacción para las muestras a) CBCAC50+CHBC50, b) CBCAC60+CHBC40, c) CBCAC70+CHBC30 calcinadas a 600 °C con enfriamiento rápido. 33
3.6 Pérdida relativa de conductividad con el tiempo de reacción para la muestra de a) CBCAC100 and b) CHBC100 calcinadas a 600 °C con enfriamiento rápido. . 34

Índice de tablas

1.1 Empleos específicos de los cementos puzolánicos. 6
1.2 Ventajas de las puzolanas en los cementos puzolánicos. 6
1.3 Composición química estimada en óxidos (%) de los residuos agroindustriales anteriormente mencionados. 15

2.1 Mezclas de ciniza - solución de hidróxido de calcio. 22

3.1 Composición química de las cenizas. 29
3.2 Constante de velocidad de reacción, constante de tiempo τ y parámetros estadísticos para las cenizas binarias y simples de bagazo de caña y bambú calcinadas a 600 °C con enfriamiento al aire. 34
3.3 Índices de amorficidad y cristalinidad de las muestras analizadas. 36

Lista de siglas

Ceniza de bagazo de caña de azúcar cubano (CBCAC).
Ceniza de hoja de bambú cubano (CHBC).
Silicatos de calcio hidratados (C-S-H).
Hidróxido de calcio (HC).
Difracción de rayos X (DRX).
Fluorescencia de rayos X (FRX).
Microscopía electrónica de barrido (MEB).
Cemento *Portland* Ordinario (CPO).
Análisis térmico diferencial (ATD).
Termogravimetría (TG).
Materiales cementicios suplementarios (MCS).
Ceniza de cáscara de arroz (CCA).
Ceniza de palma de aceite (CPA).
Ceniza de bagazo (CB).
Ceniza de residuos de madera (CRM).
Ceniza de mazorca de maíz (CMM).
Humo de sílice (HS).
Ceniza de bagazo de caña - ceniza de arcilla/CH (SCBCA).
Ceniza de paja de caña - ceniza de arcilla/CH (SCSCA).
Reacción sílice - alcalina (ASR).
Modelo del núcleo decreciente (DNM).
Tamaño promedio de las partículas (D_{50}).

Introducción

La industria del cemento representa una de las mayores consumidoras de combustible fósil y de emisión de CO_2 a la atmósfera a nivel mundial, es el material que mas se produce en el mundo, siendo su producción en 2018 de 4.000 millones de toneladas. El grado de asociación entre el consumo del cemento mundial y el PIB mundial se ubica en 95.8 %. El cemento *Portland* constituye el producto más demandado debido a sus diversos usos en la construcción de hormigón en general, viviendas, edificaciones, estructuras, etc.

Pero a pesar de sus favorables usos, esta industria ha resultado ser una de las mayores contaminantes del medio ambiente. Fundamentalmente por la erosión del área de las canteras por la extracción continua de la piedra caliza y otros materiales, la producción de gran cantidad de polvos provocados por el triturado de la piedra en la planta, la emisión de gases de efecto invernadero como el monóxido de carbono además de óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre. Estudios han confirmado que la producción de cemento es la responsable del 7 % de la emisión de CO_2 en el mundo (Ernesto Villar-Cociña, Morales y col. 2011).

Por esta razón, las mayores investigaciones van dirigidas hacia los cementos compuestos, usando como aditivo residuos agroindustriales como la ceniza de hoja de bambú, ceniza de bagazo de caña, ceniza de mazorca de maíz, ceniza de residuos de madera, ceniza de combustible de palma de aceite, ceniza de cáscara de arroz, entre otros; debido a que el costo de estas puzolanas en el mercado mundial es despreciable en comparación con otras como el humo de sílice (considerada la mejor puzolana del mundo) que tiene un valor muy elevado en el mercado mundial. Investigaciones recientes sobre la ceniza de hoja de bambú han concluido que posee propiedades puzolánicas similares a las del humo de sílice, siendo entonces este residuo un prometedor material para reemplazar al humo de sílice, lo cual es muy importante sobre todo para los países en desarrollo.

Por tanto, el uso de materiales puzolánicos constituye una práctica común en el mundo debido a sus ventajas técnicas, económicas y medioambientales.

Por esta razón, este trabajo está direccionado a la caracterización y evaluación de mezclas binarias puzolánicas, específicamente la de CBCAC+CHBC en distintos porcientos, con un mayor agregado de CBCAC debido a que es el residuo más abundante. Todo lo anterior con vista a la elaboración de cementos ternarios con estos residuos.

Problema científico: Se requiere caracterizar la actividad puzolánica de las mezclas binarias de CBCAC+CHBC a partir del análisis cualitativo utilizando técnicas experimentales como: DRX, FRX, MEB y cuantitativo mediante el cálculo de los parámetros cinéticos a partir de un modelo cinético - difusivo.

Población: Está constituida por materiales puzolánicos artificiales, específicamente residuos agroindustriales.

Muestra: Esta constituida por la ceniza de hoja de bambú obtenida en un horno eléctrico y la ceniza de bagazo de caña de azúcar cubano obtenida directamente de la caldera del central

Jose María Pérez.

Objetivo General

Caracterizar cualitativa y cuantitativamente materiales puzolánicos provenientes de residuos agroindustriales, como las cenizas de hoja de bambú y las cenizas de bagazo de caña de azúcar, así como las combinaciones entre estas cenizas a distintos porcientos; sobre la base del estudio de la cinética de reacción de estas muestras en sistemas puzolana/CH, que permita la determinación de los parámetros cinéticos (constante de reacción y coeficiente de difusión) a partir de la aplicación de un modelo cinético difusivo, con el propósito de obtener una evaluación certera de la actividad puzolánica de las mezclas binarias.

Objetivos Específicos

- Estudiar utilizando el método conductimétrico la actividad puzolánica de las muestras seleccionadas.
- Estudiar la cinética de reacción en el sistema puzolana/CH: estabilización de fases hidratadas con el tiempo de reacción mediante las técnicas: DRX, FRX, MEB.
- Aplicar el modelo cinético-difusivo de Villar Cociña para la caracterización cuantitativa de la reacción puzolánica bajo el régimen: cinético, difusivo y cinético difusivo de las distintas muestras para lograr una comparación de la actividad puzolánica de estas.
- Determinar los parámetros cinéticos para la evaluación de la actividad puzolánica y los mecanismos de reacción.
- Determinar que combinación es la más idonea para la elaboración de cementos ternarios.
- Determinar los porcientos de amorficidad de las muestras binarias puzolánicas.

Novedad científica: Se reportan los valores de los parámetros cinéticos de las mezclas binarias puzolánicas de CBCAC+CHBC, a partir del ajuste del modelo - cinético difusivo. Además se calcula el índice de amorficidad de cada una estas mezclas binarias, lo cual no aparece reportado en la literatura internacional a nuestro alcance.

Valor práctico: Utilización de la mejor mezcla binaria puzolánica de CBCAC+CHBC para la producción de cementos ternarios eco - eficientes.

El trabajo se estructuró en tres capítulos, el primero (Marco Teórico) trata el estado del arte referente a los materiales puzolánicos, abordando fundamentalmente los tipos de puzolanas, la actividad puzolánica y las ventajas de estos materiales en los cementos. Luego aborda los distintos tipos de residuos agroindustriales y su utilización como materiales cementicios suplementarios, haciendo énfasis en su repercusión para la industria de la construcción. También se resume algunos de los resultados reportados en la literatura con mezclas binarias puzolánicas utilizando residuos agroindustriales. Finalmente, se aborda lo referente a los cementos binarios y ternarios haciendo énfasis en sus ventajas, usos y barreras que dificultan su implementación.

El segundo capítulo (Materiales y Métodos) trata sobre la obtención y preparación de los residuos, así como el análisis químico y mineralógico mediante las técnicas de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X para los materiales estudiados así como el empleo de MEB. Luego

se describe el método conductimétrico usado en esta investigación para estudiar la cinética de reacción puzolánica en sistemas puzolana/CH que permite determinar la actividad puzolánica de las muestras. Además se analizan los aspectos fundamentales del modelo cinético-difusivo utilizado en este trabajo, así como las generalidades de la ecuación de Eyring. Finalmente se aborda sobre el método de cálculo del índice de amorficidad y cristalinidad mediante el cálculo de áreas en los patrones de difracción.

El tercer capítulo (Análisis de los Resultados) recoge los resultados del análisis de la composición química y mineralógica de los residuos estudiados, así como su morfología por microscopía electrónica de barrido. También se muestran los resultados obtenidos del ensayo de conductividad eléctrica y del ajuste del modelo cinético-difusivo a los datos experimentales que permite el cálculo de los parámetros cinéticos (constante de velocidad de reacción y coeficiente de difusión fundamentalmente), realizando una comparación entre las distintas muestras teniendo en cuenta estos resultados. Finalmente se obtuvieron los valores del índice de amorficidad y cristalinidad para las mezclas binarias puzolánicas estudiadas.

En las conclusiones se presentan los resultados fundamentales que dan respuesta a los objetivos planteados inicialmente relacionados con la caracterización puzolánica de las muestras analizadas y sus combinaciones y se dan algunas recomendaciones para el perfeccionamiento del trabajo e investigaciones futuras.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Puzolanas. Actividad Puzolánica

1.1.1 Materiales Puzolánicos

Las puzolanas se definen 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 (CH) a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes (Taylor 2003).

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 compuestos (binarios y ternarios); y en combinación con el hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) para formar los denominados aglomerantes de puzolana/cal, 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, fundamentalmente los hidrosilicatos de calcio de variados tipos (conocidos genéricamente como C-S-H), y en menor medida los aluminatos de calcio hidratados (Taylor 2003).

Estos materiales sufren calentamiento para mejorar su actividad. Hasta 500-600 °C pueden deshidratarse sin producirse colapsos en su estructura física, pero a partir de 800 °C su actividad disminuye o se pierde totalmente (Soria Santamaría 1963).

1.1.2 Actividad Puzolánica

La posibilidad de una puzolana de reaccionar en presencia de CH para formar compuestos hidráulicos estables depende de varios factores. Es de extrema importancia evaluar esta propiedad, ya que la misma permite pronosticar la velocidad y tiempo en que se produce la reacción puzolánica. El conocimiento de esta propiedad (actividad puzolánica) es fundamental a la hora de fabricar los cementos con adiciones (Lefran 2014).

Entre los factores de mayor impacto en la actividad puzolánica están: el tamaño de la partícula de la 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 2003; Larbi, Fraay y Bijen 1990; Malhotra y Dave 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 y Skeete 1990; Khangaonkar, Rahmat y Jolly Kutty 1992).

Un factor decisivo es la forma en que se presenta la fase silícea en las puzolanas. La presencia de fases amorfas (vítreas) está directamente asociada con la actividad de las puzolanas (Malhotra y Dave 1999; Payá y col. 2001).

Tomando en consideración 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 de extrema importancia (Taylor 2003; Larbi, Fraay y Bijen 1990; Wang, Seals y Roy 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 Hernández y col. 1998; Payá y col. 2001).

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 gran variedad de criterios acerca de cómo evaluar las propiedades de las puzolanas, sin olvidar el hecho de que una de las evaluaciones más importantes y definitoria estará dada por los resultados obtenidos de los cementos preparados 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 catalogados como métodos directos o indirectos (Donatello, Tyrer y Cheeseman 2010).

Los métodos directos se basan en la medida de la cantidad de CH 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 puzolana/CH (Lefran 2014).

Por su parte, los métodos indirectos monitorean indirectamente el consumo de CH. Por ejemplo, existen métodos indirectos, basados en el uso de una técnica conductimétrica (Lefran 2014), que permiten monitorear el consumo de CH sobre la base de la medición de la conductividad eléctrica de la solución puzolana/CH 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 y Dave 1999).

1.1.3 Tipos de Puzolanas

Hacer una clasificación precisa de puzolanas es difícil, puesto que, hoy en día, con este término se abarcan materiales muy diversos en su origen y en su composición, tanto química como mineralógica, que tienen un comportamiento idéntico al mezclarlos con cal (o cemento) y agua. La clasificación más comunmente aceptada se relaciona con el origen. Por tanto, una primera subdivisión es en naturales y artificiales (ver figura 1.1) (Soria Santamaría 1983).

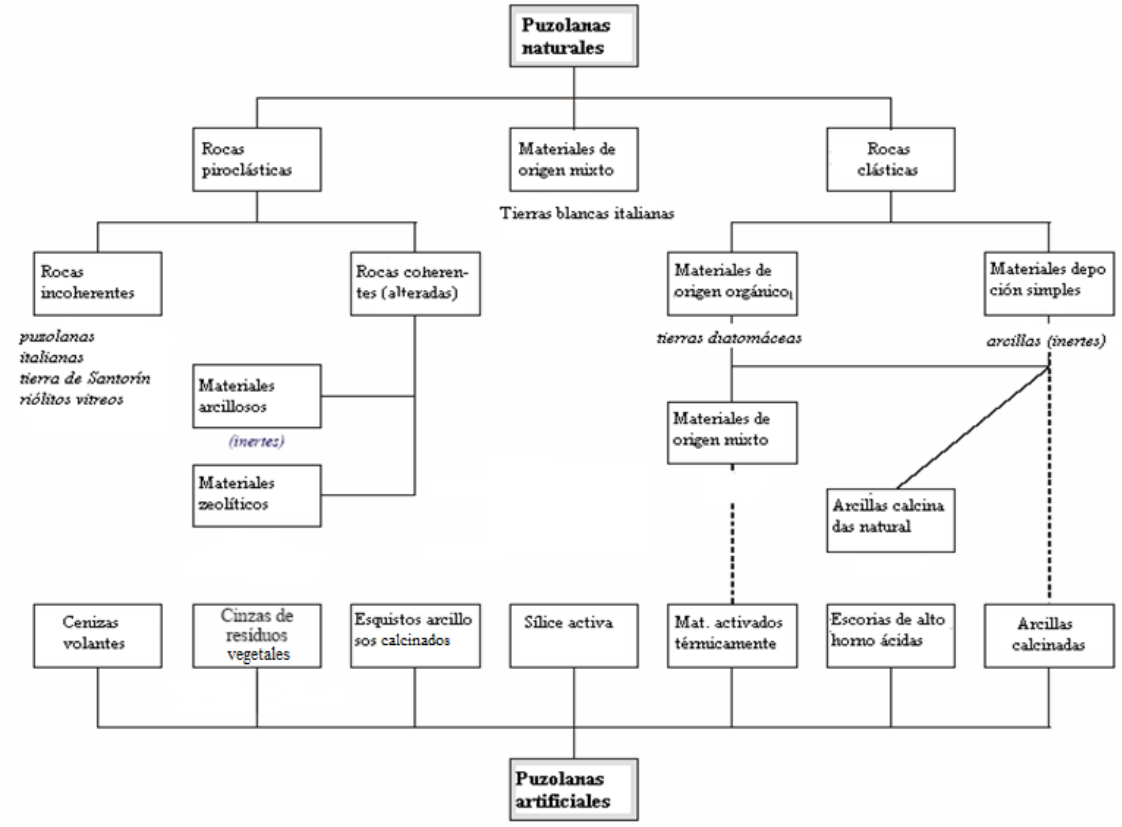

Figura 1.1: Clasificación de las puzolanas (Soria Santamaría 1983).

Las primeras no requieren, en su empleo, tratamientos que creen modificaciones químicas y mineralógicas sustanciales, es decir, son activas. Las segundas resultan de la transformación químico y/o estructural de materiales que, originalmente, no tenían o presentaban características puzolánicas débiles (Soria Santamaría 1983) (en la figura 1.2 aparecen representadas una puzolana de tipo natural y otra de tipo artificial).

Naturalmente, hay un grupo de materiales intermedios que, aunque contienen componentes típicamente puzolánicos, estos se encuentran contaminados con cantidades variables de materiales arcillosos que solo adquieren carácter puzolánico por calcinación (Soria Santamaría 1983).

1.1.3.1 Puzolanas Naturales

Materiales de Origen Volcánico (rocas piroclásticas). Estas rocas surgen de erupciones volcánicas explosivas, depositándose en los alrededores del volcán en formas diversas solidificadas, dependiendo de la viscosidad, velocidad de enfriamiento y contenido en gases del magma fundido original (ver figura 1.2). Así han surgido, las cenizas (de aspecto pulverulente), la poméz (fragmentos con pequeños alvéolos regulares, separadas por pequeñas películas de lava), las escorias (poros irregulares y mayor densidad) y las bombas (materiales densos) (Soria Santamaría 1983).

Los fragmentos incoherentes de estos depósitos piroclásticos originales pueden estar expuestos a fenómenos diagenéticos de cementación, transformándose en rocas compactas llamadas *tobas*. Esta cementación va acompañada de transformaciones químico-mineralógicas que pue-

den influir, favorable o desfavorablemente, en el comportamiento puzolánico de estos materiales (Soria Santamaría 1983).

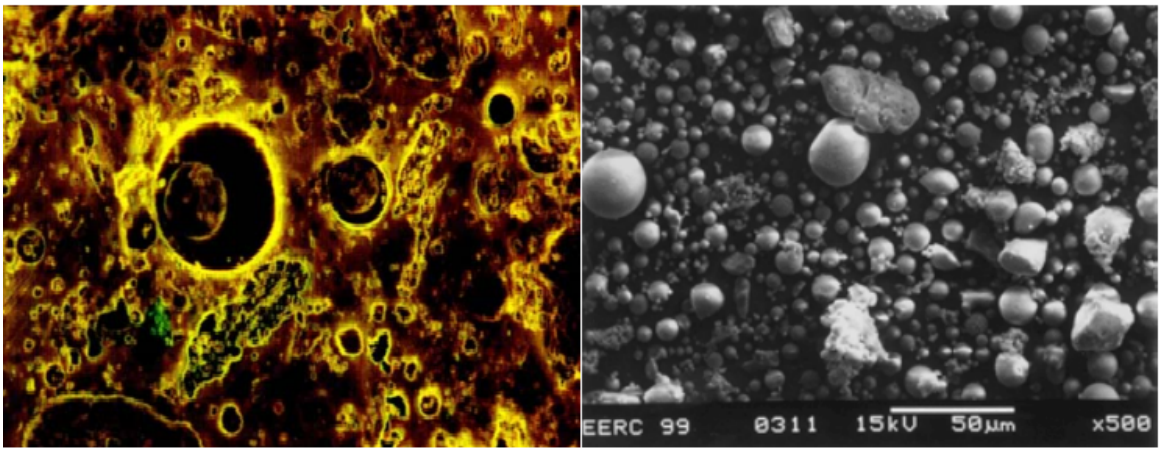

Figura 1.2: Puzolana natural de orígen volcánico pumítico (izquierda). Micrografía de una ceniza volante de tipo F (derecha) (Alejandro 2006).

Entre los materiales incoherentes se incluyen: las típicas puzolanas de Campañía (Nápoles) y Lazio (Roma) las piedras pómez del Campo de Calatrava (Ciudad Real), Olot (Gerona) y Almería; la tierra de Santorín (Grecia), que es una toba andesítica poco coherente; las puzolanas del Macizo Central francés y las riolitas vitreas de EE.UU. y la India, entre otros(Soria Santamaría 1983).

Ejemplos típicos de tobas son: el trass alemán (Baviera y Renania), empleado, como las puzolanas italianas, desde la época de los romanos, y las tobas de Canarias, Ñapóles, Rumania o Crimea (Soria Santamaría 1983).

No todos los depósitos piroclásticos presentan actividad puzolánica, sino solo aquellos que presentan componentes ácidos abundantes, ricos en vidrio, con una estructura física porosa producida por gases y vapores que les confiere una gran superficie interna o aquellos que contengan minerales zeolíticos (Soria Santamaría 1983).

Materiales de Orígen Clástico. Los materiales de orígen clástico, que manifiestan la capacidad de fijar cal, son las arcillas y las llamadas tierras diatomeas. Las primeras son rocas de simple depósito mientras que las segundas tienen un orígen orgánico (Soria Santamaría 1983).

Los minerales arcillosos pueden fijar la cal, pero debe descartarse su empleo como adición puzolánica porque reducen notoriamente la resistencia de las mezclas (Soria Santamaría 1983).

Las tierras de diatomeas, compuestas por esqueletos silíceos de microorganismos, depositados en agua de mar o lacustre, son ricas en sílice hidratada. Frecuentemente se encuentran contaminadas por arcilla o arena; sus propiedades, en este caso, se mejoran notablemente por calcinación ya que así se descomponen y activan los minerales arcillosos (Soria Santamaría 1983).

A pesar del comportamiento francamente bueno de las tierras diatomeas como puzolana, su empleo en los cementos está frenado por la elevada cantidad de agua que consumen, lo que lógicamente repercute en las resistencias mecánicas (Soria Santamaría 1983).

En España, los yacimientos más importantes se encuentran en las provincias de Albacete y Jaén (Soria Santamaría 1983).

En la figura 1.1 se cita el Gliezh, que es un material común en el Asia Central, procedente de esquistos que se han calcinado durante la combustión subterránea. Es un material de origen arcilloso, rico en SiO_2 y Al_2O_3 (Soria Santamaría 1983).

Materiales de Orígen Mixto. Es típica la tierra de Sacrofano (norte de Roma), compuesta de materiales de origen diverso (volcánico, sedimentario y orgánico). También puede citarse el gaize (Ardenas-Francia), que es una roca silícea muy rica en residuos orgánicos silíceos y arcilla. Su actividad puzolánica mejora por tratamiento térmico (Soria Santamaría 1983).

1.1.3.2 Puzolanas Artificiales

Son materiales que adquieren propiedades puzolánicas por un adecuado tratamiento térmico, que transforma profundamente su naturaleza primitiva (Soria Santamaría 1983).

Arcillas y Esquistos Calcinados (Materiales naturales silicatados). Los minerales de la arcilla, inertes en principio, presentan una actividad puzolánica notable cuando se calcinan a temperaturas comprendidas entre 600 y 900 °C y se muelen a finura de cemento. Por su orígen, estas puzolanas están constituidas esencialmente de sílice y alúmina. La pérdida de agua combinada, por efecto del tratamiento térmico, provoca la destrucción de la red cristalina de los constituyentes arcillosos quedando sus componentes en estado amorfo, mal definido, pero, en cualquier caso, inestable. El empleo de la arcilla calcinada es muy antiguo y muy extendido en países como la India (*surkhi*) (Soria Santamaría 1983).

Este grupo de puzolanas pueden situarse en el de orígen mixto citado en las puzolanas naturales (Soria Santamaría 1983).

Cenizas Volantes (Subproductos industriales). Son cenizas, con elevado grado de división, producidas en centrales termo-eléctricas por la combustión de carbón pulverizado y recogidas en colectores mecánicos y/o electrostáticos (Soria Santamaría 1983).

Por la elevada temperatura alcanzada en la combustión instantánea del carbón, la ganga funde su mayor parte y da lugar a pequeñas gotas que, en un posterior enfriamiento brusco, se transforma en partículas mayoritariamente vítreas (Soria Santamaría 1983).

En las cenizas volantes prevalecen los componentes ácidos (sílice y alúmina) aunque, en algunos casos, la cal puede presentarse en cantidades importantes (cenizas sulfocálcicas, cal libre y anhidrita) (Soria Santamaría 1983).

Las cenizas volantes en el interés de la industria del cemento están compuestas de partículas vítreas, esféricas o redondeadas y suelen ser ligeras (Soria Santamaría 1983).

1.1.4 Ventajas de las Puzolanas

En la tabla 1.1 aparecen las ventajas específicas de todo orden que pueden obtenerse de los cementos puzolánicos. Las ventajas de las puzolanas en los cementos puzolánicos aparecen plasmadas en la tabla 1.2.

Además las puzolanas presentan otras ventajas tales como:

- El empleo de puzolanas permite un ahorro de clínker lo que se traduce a un ahorro energético en la producción de cemento (Cociña 2014). Según Soria Santamaría (Soria Santamaría 1983) una vía de participación con mejoras en el ahorro energético la constituyen

las materias primas, contempladas desde su origen, naturaleza, quimicomineralógica y presencia de componentes minoritarios (mineralizadores y fundentes).

- Al disminuir la cantidad de clínker por tonelada de cemento disminuye la emisión de gases del efecto invernadero que se produce en la elaboración del cemento (Cociña 2014).
- El uso de residuos como puzolanas contribuye a sanear el medio ambiente, libera los espacios naturales que se usan para almacenar los mismos y la correspondiente contaminación ambiental que estos producen (Cociña 2014).

Tabla 1.1: Empleos específicos de los cementos puzolánicos.

Trabajos de concreto en grandes masas.
Cimentaciones en todo terreno.
Obras marítimas.
Obras sanitarias.
Albañilería (pega de muros y mamposterías de todo tipo).
Repellos o revocos (pañetes).
Solados.
Baldosas hidráulicas.
Prefabricados de elementos estructurales de concreto armado o sin armar.
Concretos especiales premezclados.

Tabla 1.2: Ventajas de las puzolanas en los cementos puzolánicos.

En la resistencia mecánica	**En la plasticidad**
Prolongar el período de endurecimiento. A tracción. A compresión. Mejor relación tracción-compresión.	Rebajando la relación a/c. Reduciendo la segregación. Evitando la exudación y el sangrado.
En la estabilidad	**En la impermeabilidad**
Frente a la expansión por cal libre. Frente a la expansión por sulfatos. Frente a la expansión por la reacción álcalis-agregado. Frente a la retracción hidráulica de secado. Frente a la retracción térmica por enfriamiento. Frente a la fisuración.	Reduciendo la porosidad. Evitando las eflorescencias. Producción de más Tobermorita.
En la durabilidad	**En la adherencia**
Frente a los ataques por aguas puras o ácidas. Frente a los ataques por aguas y suelos sulfatados. Frente a los ataques de agua de mar. Frente a ataques por gases. Frente al deterioro por la reacción álcalis-agregado.	Del agregado a la pasta. Del mortero a las armaduras.
En el rendimiento y la economía	**En el comportamiento térmico**
Mayor volumen que a otros conglomerantes de igual peso. Al ser los cementos puzolánicos conglomerantes baratos.	Al liberar menos calor de hidratación. Al producir menor temperatura.

1.2 Residuos Agroindustriales

1.2.1 La Agro - industria

La agro-industria es un sector que atiende principalmente las necesidades del suministro de alimento. Recientemente se observado que existe un gran potencial para que algunas industrias, como la industria azucarera dirijan parte de sus cosechas a la producción de bioenergéticos. A raíz de esto se han realizado numerosos estudios sobre como llevar a cabo la transformación de estas plantas en productos industriales y energéticos. Estos materiales una vez procesados dejan un residuo que puede ser utilizado en la industria de la construcción. Otra definición de agro-industria dice que: ¨es una actividad que integra la producción primaria agrícola, pecuaria o forestal, el proceso de beneficio o transformación, así como la comercialización del producto, sin dejar de lado los aspectos de administración, mercadotecnia y financiamiento¨. Por ello, se puede mencionar que los residuos agroindustriales son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó; pero sí son actos para su aprovechamiento, transformación o generación de otros productos con valor económico y/o social. La problemática de los residuos industriales es el mal manejo de su destino o disposición final. Para comprender un poco de esto primeramente es necesario definir un subproducto, el cual es un residuo y desecho que comúnmente se comete el error de situarlos como sinónimos entre ellos. Un subproducto, es un producto secundario, bien conocido, generalmente útil, comercializable y por lo tanto, con valor agregado, que resulta de un proceso industrial. El término residuo, se aplica a aquellos que pueden tener o no un valor comercial, porque son poco comunes o porque se generan en bajas cantidades. Sin embargo, de sus constituyentes aún en baja proporción, le pueden conferir algún interés para su utilización. Desde este punto de vista, los términos subproductos y residuos podrían utilizarse como sinónimos, no así el término desecho, que está referido a aquellos materiales que no tienen algún valor comercial, ni poseen atributos de interés para ser utilizados en ningún proceso, por lo que se consideran como basura y se le debe dar alguna disposición (Lara 2015).

1.2.2 Bio Residuos

Hoy en día, entre la problemática medioambiental en el mundo, se encuentra la reducción o eliminación o disposición final de los residuos, sobre todo en los países industrializados; y esto, es una prioridad para las mismas empresas: reusar sus propios residuos. Debido a la escaséz de combustibles fósiles y los problemas medioambientales graves que estos producen han llamado la atención las energías limpias y renovables. La biomasa es uno de los recursos más prometedores de fuente energética y puede ser alternativa parcial a los combustibles fósiles. El uso de la biomasa puede reducir la dependencia de los combustibles fósiles y entre sus ventajas está la reducción de las emisiones netas de CO_2. La biomasa abarca materiales naturales y derivados, tales como, leñosas y herbáceas, desechos de madera, cultivos energéticos, residuos agrícolas e industriales, residuos de papel, residuos sólidos urbanos, residuos de la elaboración de alimentos, desechos y animales, plantas acuáticas, etcétera. Entonces, la generación de estos residuos va en aumento cada año y no se ha encontrado ninguna aplicación notable y se les da un valor negativo en el mercado. En la agroindustria, existen procesos que generan subproductos, los cuales al no ser reciclados o reusados, generan problemas medioambientales. Sin embargo, estos materiales son una fuente viable y atractiva de recursos, gracias a us contenido químico (óxidos

de calcio, magnesio, silíceo, aluminio, así como también etanol, lignina celulosa, etc.) y pueden llegar a ser útiles totalmente cuando se les transforma mediante tratamientos físicos, químicos y térmicos. La utilización de este tipo de subproductos, como los residuos agroindustriales puede traer grandes beneficios en la reducción de costos para la mayoría de las industrias del mundo, como la alimenticia (humana o animal), biotecnología, la industria del papel, en tre otros tipos de utilización (Lara 2015).

1.2.3 Materiales Cementicios Suplementarios (MCS)

La investigación sobre los usos innovadores de los materiales de desecho avanza continuamente. Residuos y materiales derivados, como cenizas volantes, humo de sílice, escoria granulada molida, ceniza de cáscara de arroz y ceniza de palma de aceite se han utilizado con éxito en el concreto durante décadas. El uso exitoso como reemplazo parcial o total del cemento *Portland*, contribuye a la resolución del problema del relleno sanitario y la reducción del costo de los materiales de construcción, proporciona una solución satisfactoria a los problemas ambientales asociados con la gestión de residuos, ahorra energía y ayuda a proteger el medio ambiente de la contaminación. Los desechos agrícolas, como la ceniza de cáscara de arroz, la ceniza de paja de trigo y la ceniza de bagazo de caña de azúcar, la ceniza de cáscara de avellana que constituyen materiales puzolánicos pueden utilizarse como sustitutos de cemento (Aprianti y col. 2015).

Varias investigaciones han determinado que el concreto con aditivos que se produce utilizando desechos agrícolas presenta propiedades térmicas mejoradas, lo cual es un punto significativo que se gana en la categoría de ambiente y energía de Liderazgo en Energía y Diseño Ambiental (LEED) como sistema de valoración. Además, debido a las altas restricciones de costos y la limitada disponibilidad del material principal en concreto, particularmente en los países en desarrollo, los desechos agrícolas utilizados como MCS en la producción de concreto pueden contribuir a la amigabilidad ambiental y la eficacia económica de las estructuras en todo el mundo (Aprianti y col. 2015).

La fase de composición mineral de estas cenizas incluye mayormente materia inorgánica compuesta de constituyentes no cristalinos (amorfos) y cristalinos o semi-cristalinos (minerales). La materia orgánica consiste en materiales orgánicos y carbón y la materia fluida o fluidos, asociados con la humedad y los gases desprendidos de la materia orgánica e inorgánica (Lara 2015).

1.2.3.1 Ceniza de Cáscara de Arroz (CCA)

La cáscara de arroz es una envoltura natural que se forma alrededor de los granos de arroz durante su crecimiento. Está ampliamente disponible en los países productores de arroz y se considera un material de desecho agrícola sólido. La cáscara de arroz no tiene valor comercial cuando se retira durante el proceso de refinación. La industria de molienda de arroz es uno de los sectores más importantes en algunos países, como China, India, Indonesia, Malasia y Bangladesh, y en todo el mundo a finales de 2013, la cosecha de cáscara de arroz produjo aproximadamente 742 millones de toneladas métricas de arrozales. De esto, más del 20 % comprendía la cáscara. La India produce alrededor de 160 millones de toneladas de cáscara de arroz (residuos ampliamente disponibles), de los cuales, durante el proceso de molienda, alrededor del 78 % de los el peso es arroz, arroz partido y salvado, mientras que el resto, el 22 % del peso del arroz, es la cáscara (Aprianti y col. 2015).

Según Khan en (R. Khan y col. 2012) la ventaja del arroz es que produce un alto volumen de cáscara de arroz, que es un residuo del proceso de baja densidad (en la figura 1.3 aparece representada la cáscara de arroz en tres facetas, con el grano, la ceniza antes de ser molida y después de molida). En la actualidad, los países productores son afectados por el problema del relleno sanitario de la cáscara de arroz, que intentan utilizar para beneficiar a la economía. Cuando se tiran, estos desechos cubren un área grande y pueden auto incinerarse, extendiendo así sus cenizas sobre un área amplia y causando importantes problemas ambientales. A menos que se use, esta gran cantidad de cáscara de arroz se desperdicia y se convierte en un gran desafío para el medio ambiente al destruir la tierra y las áreas que rodean su vertedero. Se produce una gran cantidad de CCA a nivel mundial y se estima que está creciendo en más de 7,5 millones de toneladas, o aproximadamente un 1,1 % cada año (Aprianti y col. 2015).

Figura 1.3: Granos de arroz con cáscara (izquierda), ceniza de cáscara de arroz antes de ser molida (centro) y después de molida (derecha) (Aprianti y col. 2015).

La CCA es considerada como un buen material puzolánico altamente reactivo en la producción de concreto debido a su alto contenido de sílice. La ceniza de cáscara de arroz optimizada y altamente reactiva se encuentra cuando se incinera a una temperatura controlada. Las propiedades de CCA optimizadas podrían utilizarse como material puzolánico en el hormigón. La duración y la temperatura del horno son parámetros importantes que influyen en la reactividad de las puzolanas CCA. La sílice en la cáscara de arroz existe inicialmente en forma amorfa. Sin embargo, puede volverse cristalino cuando la cáscara de arroz se quema a alta temperatura. Además, la sílice en la CCA no permanecerá porosa y amorfa cuando se queme durante un largo período de tiempo a una temperatura baja (<500 °C), o a una temperatura muy alta durante un breve período de tiempo (solo unos minutos). En otras palabras, la ceniza de cáscara de arroz producida contiene hasta un 90 % de sílice amorfa (Aprianti y col. 2015). En la tabla 1.3 aparece la composición química estimada en óxidos de esta ceniza.

Según Rodríguez de Sensale (Rodríguez de Sensale 2010) en el caso de esta ceniza, su efecto químico se relaciona al hecho que cuando se produce una combustión controlada se convierte en un gran material puzolánico que se combina rápidamente con el hidróxido de calcio formando secundariamente $C-S-H$; el efecto físico está ligado al tamaño de partícula (menos de 45 μm en término medio), que produce un refinamiento en la estructura del poro, actuando como punto de nucleación para productos de hidratación y restringe el crecimiento de cristales generados en el proceso de hidratación.

1.2.3.2 Ceniza de Palma de Aceite (CPA)

El palma de aceite es una planta que se cultiva fácilmente en países tropicales como Malaysia, Indonesia Thailandia, África y algunos de América Latina, siendo el 90 % de la producción del aceite de palma proviene de los países asiáticos. La ceniza de palma de aceite (CPA) es un producto de desecho obtenido en forma de ceniza a través de la quema de desechos sólidos, como la cáscara o fibra de la palma de aceite y la cáscara de almendra de palma (Aprianti y col. 2015).

La ceniza producida a veces varía en color, desde el gris blanquecino hasta un tono más oscuro, en función de su contenido de carbono (en la figura 1.4 se observa la palma y la ceniza de esta planta). A granel, la CPA es de color grisáceo y se vuelve más oscuro a medida que aumentan las proporciones de carbono sin quemar. El óxido principal de CPA es dióxido de silicio o SiO_2. Se ha explicado que los CPA son moderadamente ricos en contenido de sílice (59.6–66.9 %) en comparación con el de CPO. Además, la cantidad de contenido de hierro estimado (1.9–5.7 %) es similar a la de CaO, que es muy bajo, es decir, alrededor del 5 %. Sin embargo, es mucho más fino que el CPO y su gravedad específica es de alrededor de 1.9-2.4. La diferencia en la cantidad de componentes químicos en CPA se debe a la fuente del material y al proceso de combustión y la eficiencia (tiempo y temperatura) (Aprianti y col. 2015).

Figura 1.4: Palma de aceite (izquierda) y la ceniza de esta planta (derecha) (Aprianti y col. 2015).

La formación de calcio-silicato-hidrato o C-S-H se obtiene de la reacción entre SiO_2 y Al_2O_3 en un material puzolánico con $Ca(OH)_2$ en una pasta de cemento. En la tabla 1.3 aparece representada en forma de óxidos la composición química estimada de esta ceniza. El $Ca(OH)_2$ se usa como un indicador en la reacción puzolánica. Chindaprasirt y col. (Chindaprasirt, Jaturapitakkul y Sinsiri 2007) reportaron que la porción cada vez mayor del reemplazo y la finura puzolánicas causarán una reducción en el contenido de $Ca(OH)_2$, al tiempo que mejorará la resistencia al sulfato en el concreto. Encontraron que los CPA de alta finura tienen una reacción puzolánica más rápida que los CPA gruesos (sin tamizar). Por lo tanto, CPA puede mejorar la resistencia a la compresión del hormigón debido a su alta finura, que es más densa y más homogénea. Además, el uso de CPA como aglutinante satisface los requisitos químicos como material puzolánico al tener una pérdida por ignición (LOI) de menos del 10 % (Aprianti y col.

2015). La resistencia a la compresión del mortero debido a la reacción puzolánica de la CPA es pequeña a edades tempranas pero incrementa significativamente a edades tardías (de 0.1 MPa a 4.5 MPa en 7 días y de 2.5 MPa a 22.5 MPa en 90 días) (Jaturapitakkul y col. 2011).

1.2.3.3 Ceniza de bagazo (CB)

Los subproductos generados por el proceso de cogeneración y combustión a ciertas temperaturas del bagazo de caña de azúcar, que se llama ceniza de bagazo (CB) (ver figura 1.5, donde aparece el bagazo de caña y la ceniza de este residuo). Anualmente se producen enormes cantidades de ceniza de bagazo en países en desarrollo, como India, Tailandia, Brasil, Pakistán, Colombia, Filipinas, Indonesia y Malasia, que serán destruidas y eliminadas en el medio ambiente. Se ha concluido que este residuo es un material puzolánico prometedor y puede ser utilizado con éxito como material suplementario en el cemento *Portland*, ya sea en el mortero o en el concreto. La ceniza de bagazo de caña de azúcar producida con calcinaciones al aire a 600 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min presenta sílice amorfa, alta área de superficie y bajo contenido de carbono. Las mezclas de concreto que usen CB no solo reducirían las emisiones de CO_2 en el mundo, sino que también aumentaría el valor de mercado de los materiales de desecho (Aprianti y col. 2015).

Figura 1.5: Bagazo de caña de azúcar (izquierda) y su ceniza (derecha) (Lefran 2014; Frías-Rojas y col. 2017).

Según Villar Cociña y colaboradores (E. Villar-Cociña, Frías Rojas y col. 2009) los cambios en la conductimetría de la ceniza de bagazo de caña de azúcar permite la caracterización de la actividad puzolánica de este material mediante el cálculo de los parámetros cinéticos.

Las propiedades físicas y químicas de la ceniza de bagazo (CB) son los principales factores que afectan la presencia de minerales de la puzolana. En la tabla 1.3 aparece representada en forma de óxidos la composición química de esta ceniza. La pérdida por calcinación (LOI) de la ceniza de bagazo es más del 10 % basada en el proceso de concentración y el contenido de carbono que contiene. Sin embargo, Chusilp y colaboradores (Chusilp, Jaturapitakkul y Kiattikomol 2009) determinaron que una LOI alta de ceniza de bagazo no tenía un efecto perjudicial en las propiedades del aglutinante, sin embargo, si la LOI es inferior al 10 %, proporcionará un excelente material puzolánico (Aprianti y col. 2015).

Las cenizas de bagazo de caña de azúcar pueden sustituir parcialmente el clínker *Portland* hasta un 30 %, siendo el remplazo del 20 % la 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* (Lefran 2014).

1.2.3.4 Ceniza de residuo de Madera (CRM)

Hoy en día, más del 70 % de los residuos de madera se eliminan en el medio ambiente en diversas formas. El proceso de combustión de varios productos de madera, como las astillas y la corteza, produce un residuo llamado ceniza de residuos de madera (CRM) o ceniza de madera (CM) (en la figura 1.6 aparece representada el residuo de madera y su respectiva ceniza). En general, las aplicaciones de la CM están limitadas a ciertos niveles mantenidos para el crecimiento previsto del cultivo. Sin embargo, el proceso final de CM debe controlarse adecuadamente debido a la finura de las partículas y la facilidad de la contaminación del aire que causará problemas respiratorios a las personas que viven cerca del sitio contaminante. Se ha realizado una investigación (Ramos, Matos y Sousa-Coutinho 2013) para estudiar la producción de material de hormigón más ecológico incorporado en la CRM como reemplazo del cemento (Aprianti y col. 2015).

Figura 1.6: Residuo de madera (izquierda) con su respectiva ceniza (derecha).

La resistencia a la compresión de morteros con CRM se mantiene para CRM10 % y el CRM20 %, obteniéndose excelentes índices de actividad de resistencia a los 90 días de curado en el mortero que contiene CRM, lo que demuestra la ocurrencia de actividad puzolánica. La expansión de la reacción sílice alcalina (ASR) se reduce aproximadamente el 18 % para CRM10 y al 60 % para CRM20 en comparación con el mortero OPC puro (Ramos, Matos y Sousa-Coutinho 2013).

Según Ramos y col. (Ramos, Matos y Sousa-Coutinho 2013) la profundidad de carbonatación de las mezclas de cemento que contienen CRM son mayores en comparación con la mezcla de cemento *Portland*.

Por lo tanto, la ceniza de residuos de madera es una puzolana prometedora para ser utilizada como material de reemplazo parcial para el cemento, sin pérdida de resistencia, lo que conlleva una mayor durabilidad y contribuye así a la construcción sostenible (Ramos, Matos y Sousa-Coutinho 2013).

1.2.3.5 Ceniza de Mazorca de Maíz (CMM)

La ceniza de la mazorca de maíz (CMM) es un residuo fino derivado de la quema de la mazorca de maíz (en la figura 1.7 se observa la mazorca de maíz junto a su ceniza). Para el año 2000, la producción mundial fue de aproximadamente 589 millones de toneladas de maíz, desde alrededor de 139 millones de hectáreas. En África y Sudáfrica, se tuvo la mayor producción con 8,04 millones de toneladas en 2001, mientras que Nigeria fue el segundo mayor productor con 4,62 millones de toneladas. Estudios previos (Adesanya y Raheem 2009) determinaron que la ceniza de la mazorca de maíz tiene un contenido de SiO_2 superior al 65 % y una combinación de óxidos de Al_2O_3 y Al_2O_3 en el rango de 70–75 %. En la tabla 1.3 aparece representada la composición química estimada en forma de óxido de esta ceniza. Esto muestra que la ceniza de la mazorca de maíz se puede usar como material de cemento suplementario en el concreto. Adesanya y Raheem (Adesanya y Raheem 2009) determinaron la composición química de la ceniza de mazorca de maíz (CMM) al moler la ceniza con el *clinker* de cemento *Portland* al 0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 8 %, 10 %, 15 %, 20 %, y 25 % de reposición durante el proceso de fabricación. El espécimen de referencia de control fue servido por el reemplazo del 0 %. Los resultados mostraron que el contenido de SiO_2 del cemento mezclado aumentó de 21.53 % a 23.69 % para reemplazo de 2 % a 25 % de CMM. Una tendencia similar se observó para el aumento de la alúmina y el óxido férrico. Mientras tanto, el contenido de óxido de calcio disminuyó un 2,03 % desde un 2 % de reemplazo de CMM hasta un 25 % de CMM reemplazo (Aprianti y col. 2015).

Figura 1.7: Residuos de maíz (izquierda) y su respectiva ceniza (derecha).

1.2.3.6 Ceniza de Hoja de Bambú (CHBC)

En los últimos años, la investigación se ha centrado en la utilización de residuos agrícolas como una puzolana en la fabricación de hormigón. De hecho, la adición de ceniza del proceso de combustión de desechos agrícolas al concreto exhibe mejores propiedades y es ecológica. La hoja de bambú es uno de los residuos sólidos derivados de la agricultura. El bambú es el recurso natural de mayor rendimiento, tiene el crecimiento más rápido y puede usarse como fibra y otros propósitos importantes para materiales de construcción (en la figura 1.8 se muestra la hoja de bambú antes y después de ser calcinada a 600 °C durante 2 horas en un horno eléctrico) (Aprianti y col. 2015).

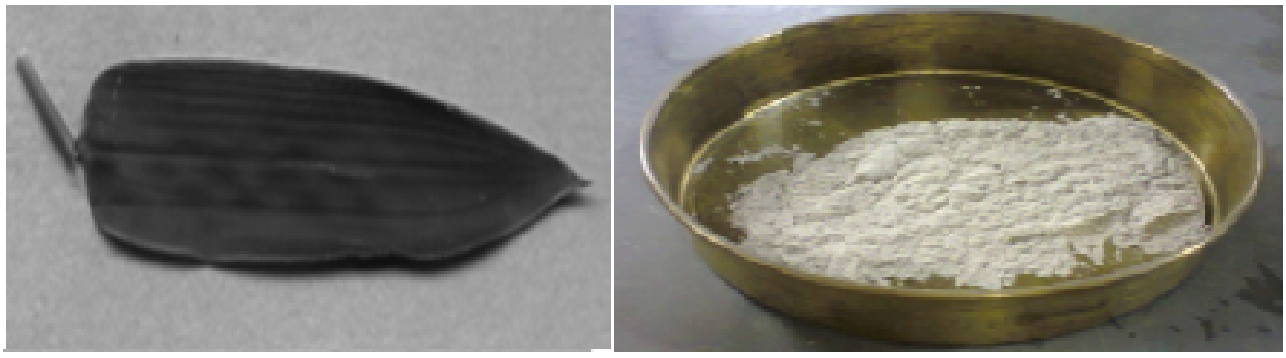

Figura 1.8: Hoja de bambú (izquierda) y su respectiva ceniza (derecha) (Villar Cociña y col. 2018) (Ernesto Villar-Cociña, Loic Rodier y col. 2019).

Este residuo es relativamente nuevo en la industria de la construcción y solo pocos estudios han conducido al uso de la hoja de bambú en las mezclas de concreto. La composición química de la CHBC fue estudiada por primera vez en 2011 por Cociña y col. (Ernesto Villar-Cociña, Morales y col. 2011) y se representa mediante la tabla 1.3 (Aprianti y col. 2015).

Investigaciones de Villar Cociña han determinado que el uso de las cenizas de hoja de bambú contribuye en la producción de futuros cementos eco-eficientes, residuo que podría remplazar al humo de sílice. La posibilidad de utilizar este residuo agrícola con estas características puzolánicas en lugar de humo de sílice es un objetivo muy importante desde el punto de vista económico, tecnológico y ambiental (Ernesto Villar-Cociña, Loic Rodier y col. 2019).

1.2.3.7 Humo de Sílice (HS)

El humo de sílice ha irrumpido en poco tiempo en el mundo de la tecnología del hormigón (en la figura 1.9 se observa esta puzolana). El hecho de que el humo de sílice sea un componente indispensable en la fabricación de hormigones de muy alta resistencia hace que esta adición se considere en general como un componente que mejora la calidad de cualquier hormigón que lo incorpore en su dosificación. Esta consideración de carácter general debe aplicarse con precaución a cada caso particular, ya que los efectos beneficiosos del humo de sílice en la resistencia y durabilidad del hormigón van acompañados de molestos efectos secundarios, como su efecto en la consistencia del hormigón, que es necesario conocer, controlar y minimizar (Alaejos Gutiérrez y Fernández Cánovas 1999).

Varias ventajas tienen el uso de HS: aumentar el refinamiento de los poros; mejora de la fuerza a temprana edad, rigidez, mejor comportamiento frente a la reacción agregada alcalina y mejorar la resistencia al sulfato. Todo esto se debe a que la actividad puzolánica del humo de sílice es efectiva en los primeros días de edad, aproximadamente al segundo día, y su actividad es tanto mayor cuanto mayor es la edad hasta los 28 días aproximadamente. A los 90 días se ha paralizado prácticamente la actividad puzolánica (Ernesto Villar-Cociña, Loic Rodier y col. 2019).

La cantidad limitada disponible de HS y el costo muy elevado (alrededor de 0,25 a 0,50 €/kg en Europa) limita su aplicación en la industria del cemento, especialmente en los países en desarrollo. Estas razones dan una gran motivación para la búsqueda de otros materiales con funciones similares que permiten sustituir el HS (Ernesto Villar-Cociña, Loic Rodier y col. 2019).

Figura 1.9: Humo de Sílice (Ernesto Villar-Cociña, Loic Rodier y col. 2019).

El gran éxito del humo de sílice radica en su notable efectividad química, si se compara con la obtenida con las cenizas. En la tabla 1.3 aparece la composición química estimada en óxidos de esta puzolana. Esta eficacia es consecuencia de dos propiedades importantes (Alaejos Gutiérrez y Fernández Cánovas 1999): Su elevado contenido de compuestos químicamente activos, fundamentalmente sílice amorfa, que constituye normalmente alrededor del 90 % de su composición total (Alaejos Gutiérrez y Fernández Cánovas 1999). Su gran finura, que la hace muy reactiva (Alaejos Gutiérrez y Fernández Cánovas 1999).

Por ambos motivos esta adición logra unas mejoras notables en la resistencia y durabilidad del hormigón utilizada en muy pequeñas proporciones: del 5 al 15 % del peso de cemento (Alaejos Gutiérrez y Fernández Cánovas 1999).

Tabla 1.3: Composición química estimada en óxidos (%) de los residuos agroindustriales anteriormente mencionados.

Composición química	CHBC	CCA	CPA	CMM	HS
SiO_2	71.7-80.40	80.70-95.90	59.60-66.90	65.40-67.30	87.5-92.0
Al_2O_3	0.10-1.22	0.04	2.50-6.40	6.00-9.10	0.20-0.51
Fe_2O_3	0.11-0.71	0.20-2.90	1.90-5.70	3.80-5.60	0.10-2.13
MgO	0.99-3.53	0.30-0.90	3.00-4.50	1.80-2.30	0.30-2.81
CaO	3.93-5.06	1.10-1.50	4.90-6.40	10.30-12.90	0.45-0.50
Na_2O	0.08-0.56	0.90-1.20	0.20-0.80	0.40-0.50	0.10-2.55
K_2O	1.33-6.29	0.80-2.10	5.00-7.50	4.20-5.70	0.60-2.15
SO_3	1.07-4.23	0.70-1.20	0.30-1.30	1.00-1.10	0.79
P_2O_5	0.56-2.01	-	-	-	<0.001
Cl	0.18-0.58	-	-	-	0.45
MnO	0.20	-	-	-	-
ZnO	0.07	-	-	-	-
LOI	3.98-8.55	2.80-6.60	6.60-10.00	0.90-1.50	0.62-2.8

1.2.4 Repercusión del uso de Residuos Agroindustriales

El uso de residuos agroindustriales en la industria de la construcción trae consigo varias repercusiones (Cociña 2014):

- Las formas convencionales de construir así como los materiales de construcción tradicionales, tienen generalmente un costo bastante elevado.

- Cooperar en la transformación de residuos y subproductos abundantes y de muy bajo coste en materiales de construcción, constituye un reto técnicamente factible y económicamente ventajoso.

- Otro estímulo para nuestros países en la incorporación de las adiciones minerales y vegetales es el beneficio ecológico que ello produce, ya que el consumo de un residuo industrial o agrícola, destinado a ser depositado en un vertedero, evita o al menos mitiga en gran medida la contaminación ambiental que provoca su disposición final.

1.3 Mezclas Binarias Puzolánicas

1.3.1 Ceniza de Bagazo de Caña-Ceniza de Arcilla/CH (SCBCA)

Villar y col. (E. Villar-Cociña, Frías Rojas y col. 2009) estudiaron la cinética de reacción del sistema Ceniza de Bagazo de Caña-Ceniza de Arcilla/CH. Determinaron que los cambios en la conductimetría permiten la caracterización del sistema SCBCA como un material con buena actividad puzolánica basada en la determinación de los parámetros cinéticos.

La ceniza de bagazo de caña con 20 y 30 % de arcilla se convierte en un sistema puzolanicamente activo en el rango de temperaturas de 800 a 1000 °C. Siendo la temperatura de 800 °C en donde se obtienen las mejores propiedades (E. Villar-Cociña, Frías Rojas y col. 2009).

La disponibilidad de cenizas con diferentes ritmos de reacción puzolánica pueden convertirse en una importante ventaja tecnológica en la fabricación de nuevos cementos mezclados fabricados con materiales calcinados en los que la selección de una ceniza u otra como puzolana activa dependerá de la características de la obra (E. Villar-Cociña, Frías Rojas y col. 2009).

1.3.2 Ceniza de Paja de Caña-Ceniza de Arcilla/CH (SCSCA)

Según Moisés Frías y col. (Moisés Frías y col. 2005) las muestras de ceniza de paja de caña con 20 y 30 % de ceniza de arcilla, calcinados a 800 y 1000 °C respectivamente, presentan una alta actividad puzolánica, siendo precisamente la reacción puzolánica dependiente de la temperatura de calcinación y del contenido de ceniza de arcilla.

Las cenizas de SCSCA con 20 % de arcilla calcinada y 800 °C de temperatura de calcinación muestran las mejores condiciones de activación, desde un día de solución, la ceniza consume un 56 % de la cal disponible (Moisés Frías y col. 2005).

Los valores de la constante de reacción, obtenidos en el proceso de ajuste del modelo, muestran una alta actividad puzolánica para este material (en el orden de 10^{-2}). Siendo estos valores un índice directo de la caracterización puzolánica del material (Moisés Frías y col. 2005).

1.3.3 Lodo Papelero-Ceniza Volante/CH

Moisés Frías y col. (Frías y col. 2013) estudiaron este sistema tomando el lodo papelero a escala industrial (IS) y a escala de laboratorio (LS) y combinándolo con ceniza volante (FA). En este estudio determinaron que la actividad puzolánica de la mezcla LS/FA es superior a la de IS/FA,

principalmente en los primeros 28 días de reacción. Los valores de la constante de reacción son del orden de 10^{-2} para la LS/FA y de 10^{-3} para IS/FA respectivamente.

La naturaleza, orígen y condiciones de activación del residuo del lodo papelero tiene una influencia directa en la mineralogía de las fases hidratadas producidas durante la reacción puzolánica, mostrando diferencias mineralógicas entre el residuo de arcilla activado a las escalas de laboratorio e industrial (Frías y col. 2013).

1.4 Cementos Binarios y Ternarios

1.4.1 Sistemas Compuestos

Los cementos que se encuentran dentro de los sistemas compuestos han tenido en los últimos años un gran auge, ya que al estar constituidos por más de un tipo de material (cemento, residuo o cualquier otro tipo de material inerte con propiedad puzolánica), contribuyen notoriamente a la reducción del factor clínker, al ahorro energético y a la conservación de las materias primas. Por ello, cada día se intenta desarrollar nuevos materiales cementantes con mejores prestaciones mecánicas, incentivando el estudio y desarrollo de cementos con características especiales (Sindy 2010).

Dentro de los cementos compuestos se encuentran los cementos binarios y ternarios, formados como su su mismo nombre lo indica por dos o tres componentes, en este caso, dos o tres tipos de materia prima con el fin de contribuir a la reducción de las emisiones de CO_2, diversificar el material y mejorar las propiedades mecánicas de los mismos. Las altas exigencias del mercado y la producción cada vez mayor de cemento *Portland* llevan a una mayor frecuencia en la elaboración de este tipo de cementos a partir de la molienda separada de sus constituyentes (Sindy 2010).

1.4.1.1 Sistemas Binarios

Los cementos binarios son las mezclas de cemento *Portland* con ceniza volante, escoria de alto horno, humo sílice, puzolana natural, esquisto calcinado y caliza. En estas mezclas de cemento *Portland* con puzolanas se han obtenido mejores propiedades mecánicas a largo plazo, comparadas con las obtenidas únicamente con cemento *Portland* (Sindy 2010).

Así mismo, se han hecho estudios en los que se ha reemplazado totalmente el cemento *Portland* por otro tipo de cemento o materia prima, incluso por residuos industriales como la ceniza volante y la escoria. En muchas de estas mezclas se ha utilizado el sulfato cálcico en sus diferentes fases (dihidratado, semihidratado y anhidro) (Sindy 2010).

Como aditivo a este tipo de cemento se emplean también los residuos agroindustriales que pueden sustituir a los productos anteriormente mencionados, ya que la cantidad que se dispone de estos no satisface la demanda de elaboración de cementos puzolánicos y en algunos casos su alto costo no permite su uso en países en desarrollo (Ernesto 2014).

Durante la última década las investigaciones se dirigen hacia nuevos cementos hechos con más de una adición, obteniéndose mejores resultados en los cementos ternarios con respecto a cementos binarios (Ernesto 2014).

1.4.1.2 Sistemas Ternarios

En el estudio de estos sistemas se utilizan los diagramas ternarios para representar mejor el contenido de cada componente en la mezcla final. En este tipo de representación, los compuestos puros se ubican en los vértices del triángulo y los lados del triángulo representan composiciones de mezclas binarias entre pares de componentes (en este caso, materiales). En la Figura 1.10 se puede ver la representación de varios sistemas de mezclas en un diagrama ternario (Sindy 2010).

El uso de mezclas ternarias en proporciones apropiadas permite que los efectos de una adición compensen las limitaciones inherentes de la otra. Las adiciones pueden interactuar una con otra, y las propiedades encontradas en las mezclas ternarias pueden diferir de aquellas encontradas en las mezclas binarias. Así los cementos mezclados ternarios brindan multifacéticos beneficios tanto técnica como económicamente (Ernesto 2014).

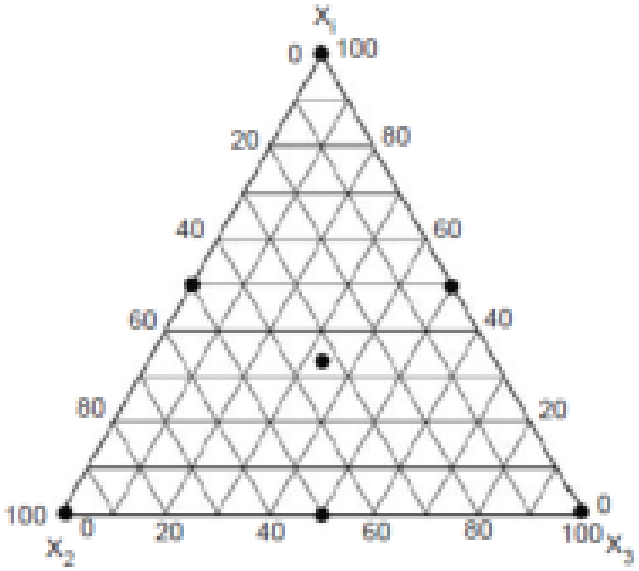

Figura 1.10: Diagrama ternario (Sindy 2010).

1.4.2 Ventajas del uso de los Cementos Ternarios

El uso de los cementos ternarios tiene diversas ventajas como (Cociña 2014):

- **Técnicas:** Incrementan considerablemente la durabilidad ya que reducen ASR, la expansión por sulfatos y la permeabilidad de los iones cloruro. Esto extiende el ciclo de vida del hormigón grandemente. Puede haber también beneficios en aumento de la resistencia y una reducción de shrinkage.

- **Medioambientales:** Estas mezclas reducen y preservan la cantidad de materias primas costosas usadas en la fabricación del cemento y reciclan subproductos industriales. Se reduce la emisión de gases contaminantes a la atmósfera en el proceso de fabricación del cemento.

- **Económicas:** Su costo de producción es menor, lo cual está asociado con el hecho de que las adiciones (materiales cementicios suplementarios (MCSs)) son subproductos. Además el uso de estos materiales disminuye la cantidad de CPO que debe ser elaborado. Esto hace a la industria del cemento mas sustentable.

1.4.3 Uso de los Cementos Ternarios

Los cementos ternarios pueden tener muchos usos, entre ellos se encuentran (Cociña 2014):

- Alta resistencia, baja permeabilidad, resistencia a la corrosión, el ataque por sulfatos, eliminación de grietas etc.
- Construcción general (residencial, comercial, industrial etc.).
- Hormigones de altas prestaciones.
- Prefabricados de hormigón.
- Hormigón en masa y hormigón proyectado.

En la figura 1.11 aparecen algunas mega construcciones fabricadas con cementos ternarios.

1.4.4 Barreras que Dificultan su Implementación

A pesar de todas las ventajas y usos de los cementos ternarios existen limitaciones que dificultan su implementación tales como (Cociña 2014):

- Falta de comprensión sobre como los diferentes MCS interactúan entre sí.
- Proponer una mezcla óptima requiere especificaciones científicas y técnicas, criterios económicos y cumplimiento de las normas ambientales.
- No es una práctica familiar.
- A pesar de los resultados positivos en la investigación, convencer a la industria del cemento y hormigón de cambiar a diseños de mezclas con las que ellos no están familiarizados es un reto difícil.

Figura 1.11: Eurotúnel (izquierda), Branda Worli sea link (medio) y Akashi Kaiko bridge, Japan (derecha) (Cociña 2014).

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1 Obtención y Preparación de los Materiales

2.1.1 Ceniza de Hoja de Bambú

Las hojas de bambú fueron recolectadas en los alrededores de la Universidad Central Marta Abreu de las Villas, Villa Clara, Cuba. Para este estudio el bambú utilizado fue el *Bambusa vulgaris*. Esta planta de bambú tiene un tamaño promedio de 10 y 20 m de alto. Los tallos tienen un largo de 25 a 30 cm, y su diámetro promedio es de 4 a 10 cm. Las hojas son estrechas, de 15 a 25 cm de largo y de 2 a 4 cm de ancho (Villar Cociña y col. 2018). La ceniza de hoja de bambú (CHBC) fue calcinada a la temperatura de 600 °C. La ceniza de hoja de bambú se obtuvo en el horno eléctrico del laboratorio a 400 °C por 60 min para eliminar la materia orgánica, y finalmente usando el horno eléctrico se calcinó por un tiempo de 2 h a la temperatura de 600 °C con la velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Una vez calcinada, la ceniza fue molida y tamizada por debajo de 90 μm (finura similar al del cemento *Portland*) usando un molino de bolas Marconi, modelo MA 590 (Villar Cociña y col. 2018).

2.1.2 Ceniza de Bagazo de Caña

Las cenizas de bagazo de caña de azúcar fueron recolectadas directamente de la caldera del central José María Pérez en el municipio de Camajuaní, provincia de Villa Clara, Cuba. Una vez obtenida la cenizas, estas fueron molidas y tamizadas por debajo de las 90 μm para alcanzar una finura similar a la del cemento *Portland* (Ernesto Villar-Cociña, Moisés Frías y col. 2013).

2.2 Técnicas Experimentales y Actividad Puzolánica

2.2.1 Características Químicas

La composición química de las cenizas se llevó a cabo mediante fluorescencia de rayos X (XRF) utilizando el difractómetro XRF Philips Venus 100 minilab. La caracterización mineralógica se realizó mediante un difractómetro de rayos X RigakuMiniflex 600. La morfología de las muestras se caracterizó cualitativamente después de la reacción puzolánica utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi Tm 3000 (Loïc Rodier y col. 2019). En la figura 2.1 aparecen los equipos anteriormente mencionados en el experimento.

Figura 2.1: Equipos utilizados para el análisis de las cenizas. RigakuMiniflex 600 (izquierda), XRF Philips Venus 100 minilab (medio) y Hitachi Tm 3000 (derecha) [imágenes extraídas de internet].

2.2.2 Actividad Puzolánica en Solución Saturada de Hidróxido de Calcio

La reacción puzolánica de las cenizas se evaluó mediante el método de conductividad eléctrica. Se mezclaron 250 ml de solución saturada de $Ca(OH)_2$ con 5,25 g de cenizas y se agitaron magnéticamente a 40 °C. Las mediciones de conductividad comenzaron inmediatamente después de la introducción de cenizas en la solución saturada de $Ca(OH)_2$. Las formulaciones de la mezcla se muestran en la Tabla 2.1 (Loïc Rodier y col. 2019).

Tabla 2.1: Mezclas de ciniza - solución de hidróxido de calcio.

Muestras	CBCAC (g)	CHBC (g)	Solución de $Ca(OH)_2$ (mL)
CBCAC50+CHBC50	2.625	2.625	250
CBCAC60+CHBC40	3.150	2.100	250
CBCAC70+CHBC30	3.675	1.575	250
CBCAC100	5.250	0	250
CHBC100	0	5.250	250

2.3 Modelo Matemático

2.3.1 Modelo Cinético Difusivo

Varios son los métodos que se han utilizado para la evaluación de puzolanas. Estos métodos consideran puntos de vista químico, físico y mecánico, lo que trae consigo una evaluación cualitativa y cuantitativa. Ellos se basan, en muchos casos, en el análisis de la reacción puzolánica en los sistemas puzolana/CH. La reacción puzolánica es heterogénea (E Villar-Cociña y col. 2003). Esta reacción puede ser considerada como una solución sólida del tipo:

$$A_{(L)} + bB_{(S)} \longrightarrow E_{(L)} + F_{(S)} \tag{2.1}$$

Muchos modelos han sido propuestos para la descripción de esta reacción. Para obtener el cinético-difusivo se utilizó el *modelo de núcleo decreciente* (DNM). De acuerdo con este modelo, cuando la solución A (con una concentración dada C_b) reacciona en la superficie del reactivo sólido B (inicialmente con un radio r_s) se forma una capa de productos de reacción F alrededor del núcleo del reactivo B que no ha reaccionado (núcleo sin reaccionar con radio r_c) que disminuye gradualmente. Si la capa F es porosa, la reacción tiene lugar mediante la difusión de A a través de la capa F hasta que se verifique en la interfaz de F y el núcleo sin reaccionar. La temperatura se considera uniforme en toda la región heterogénea. En la ecuación 2.1 E_L explica los productos fluidos de la reacción de tipo solución sólida que podrían formarse (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

Se toman las siguientes consideraciones:

- La forma esférica del gránulo se mantiene y las densidades de F y B son las mismas. En consecuencia, el radio total de la gránula r_s (considerando la capa del producto de la reacción y el núcleo sin reaccionar) no cambia con el tiempo y no existe una región intermedia entre el núcleo y la capa del producto (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

- La velocidad de movimiento de la interfaz de reacción es pequeña en comparación con la velocidad de difusión de A a través de la capa del producto (estado seudo-estable). Esto es válido cuando la densidad del fluido en los poros de F es más pequeña que la densidad del reactivo sólido, que generalmente es el caso (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

En la figura 2.2 se muestran los perfiles de concentración según modelo del DNM.

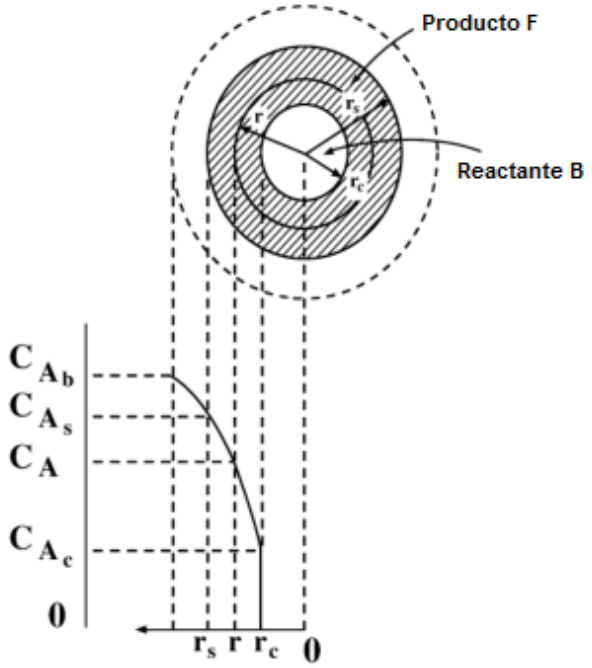

Figura 2.2: Esquema que muestra la variación de las concentraciones según el DNM (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

En el caso del sistema puzolana/CH, la reacción ocurre en diferentes etapas:

- Difusión de los iones Ca^{2+} de la solución a la superficie de la partícula de puzolana (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).
- Absorción de los iones Ca^{2+} en la superficie de la partícula de la puzolana (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).
- Difusión de los iones Ca^{2+} a través de la capa del producto de reacción (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).
- Reacción química entre los iones Ca^{2+} y la partícula de la puzolana (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

En condiciones de estado seudo-estable, las ecuaciones de velocidad, expresadas en moles de la solución A (solución CH) que desaparecen por unidad de tiempo por partículas son idénticas

$$-\frac{\mathrm{d}N_a}{\mathrm{d}t} = 4\pi K_m r_s^2[(C_A)_b - (C_A)_s] \tag{2.2}$$

$$-\frac{\mathrm{d}N_a}{\mathrm{d}t} = 4\pi r_s^2 D_e \left(\frac{\mathrm{d}C_a}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_c} \tag{2.3}$$

$$-\frac{\mathrm{d}N_a}{\mathrm{d}t} = 4\pi r_c^2 K(C_A)_C \tag{2.4}$$

La ecuación 2.2 corresponde a la difusión externa, la 2.3 difusión completamente del producto y la 2.4 a la reacción en la interfase $r = r_c$, asumiéndose que esta es una reacción química irreversible de primer orden (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

Trabajando con las ecuaciones 2.2, 2.3 y 2.4, se obtiene la ecuación que relaciona la disminución del núcleo en términos de la concentración exterior de CH con el tiempo (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

$$-\frac{\mathrm{d}r_c}{\mathrm{d}t} = \frac{bM_B K(C_A)_b}{\rho_B\left[1 + \left(\frac{r_c^2}{r_s^2}\right)\left(\frac{K}{K_m}\right) + \left(\frac{Kr_c}{D_e}\right)\left(1 - \frac{r_c}{r_s}\right)\right]} \tag{2.5}$$

donde $bM_B/\rho_B = V = 4/3\pi r_s^3$ es el volumen de la partícula y K_m es el coeficiente de transferencia de masa externo, D_e es el coeficiente de difusión efectivo de A a través de la capa porosa del producto F y K es la constante de velocidad de la reacción (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

Dado que no se conoce la dependencia funcional de r_c con el tiempo, es difícil aplicar directamente la ecuación 2.5 a los resultados experimentales, que son la variación de $(C_A)_b$ (concentración de CH) con el tiempo t. Por esa razón, es necesario considerar un comportamiento que permita relacionar la concentración externa $(C_A)_b$ con el tiempo (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

Debido a que el tamaño de partícula es muy pequeño y a la morfología de la capa del producto F, la capacidad decreciente del núcleo para reaccionar debería seguir un comportamiento similar al cambio de la concentración de CH en la solución externa. Este cambio muestra una disminución rápida en las primeras etapas y un comportamiento asintótico a lo largo del tiempo. Por tanto, el comportamiento de r_c con el tiempo t se ajusta a una dependencia del tipo

$$r_c = r_s \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$$

donde τ es la constante de tiempo [intervalo de tiempo en el cual el radio de la puzolana disminuye un 37 % de su radio inicial (r_s)] (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

Teniendo en cuenta que el tiempo de desplazamiento de los iones en la solución es mucho menor que el tiempo necesario para la difusión y reacción dentro de la partícula, es posible considerar el coeficiente de transferencia de masa externo como muy grande (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006).

Por lo tanto, la ecuación 2.5 puede escribirse de la forma

$$\xi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - \frac{0{,}23 \exp\left(\frac{-3t}{\tau}\right)\left[-1 + \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)\right]\frac{1}{\tau}}{C_0 D_e r_0} + \frac{0{,}23 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\frac{1}{\tau}}{C_0 K r_0^2} - C_{corr} \tag{2.6}$$

donde C_0 representa la concentración inicial de CH, $(C_A)_b = C_t$ es la pérdida absoluta de concentración con el tiempo y C_{corr} es el coeficiente de corrección que indica la concentración de CH que no se consume en la reacción. La ecuación 2.6 representa un modelo cinético difusivo, siendo el primer el segundo término el que caracteriza la difusión y el tercero la cinética de la reacción. Esto expresa la pérdida relativa de concentración ξ de CH con el tiempo (E. Villar-Cociña, M. Frías y col. 2006; Ernesto Villar-Cociña, Morales y col. 2011; Villar Cociña y col. 2018).

2.3.2 Ecuación de Eyring

Henry Eyring durante sus 15 años en la facultad de Princenton produjo muchos resultados importantes. Desarrolló su famosa teoría de la velocidad de reacción (Eyring 1935). En la figura 2.3 se muestra una gráfica de energía, donde la energía de los reactivos está a la izquierda y la de los productos a la derecha. A medida que la molécula entrante se acerca a la molécula con la que reaccionará, la energía aumenta. Esta barrera debe ser superada, mas bien como un excursionista que que asciende y luego desciende por la cima de una montaña. El estado energético de los productos está a la derecha, y este estado energético puede ser mayor, menor o igual al de los reactivos. En la figura 2.3 los productos tienen una menor energía; siendo la altura de la barrera ΔE^*. Eyring acuñó con el nombre de complejo activado a la especie química inestable en la parte superior de la barrera (Henderson 2010).

El factor de Boltzmann-Gibbs, $\exp(-E/k_bT)$, donde R es la constante del gas y T es la temperatura, es fundamental en la mecánica estadística. Por lo tanto, no es sorprendente que tal factor sea central en la famosa ecuación de cambio de Eyring. Sin embargo, en la forma anterior, el factor de Boltzmann-Gibbs es apropiado para el conjunto canónico que se define por el volumen y el número de partículas. En una reacción la presión y el potencial químico son constantes. Por lo tanto, se toma la energía libre de Gibbs G, en lugar de la energía E, quien debería aparecer. El resultado que obtuvo Eyring para la constante de velocidad de reacción es (Henderson 2010)

$$K = \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \tag{2.7}$$

donde K_b es la constante de Boltzmann, y h la constante de Planck. El factor k_bT/h, es la frecuencia de oscilación ν, de un resorte suave que representa el modo del complejo activado que participa en la reacción. Este modo es suave, con una constante de resorte negativa, porque el complejo activado es inestable. Usando el principio de equipartición de la energía, esta frecuencia está dada por $h\nu = k_bT$ (Henderson 2010).

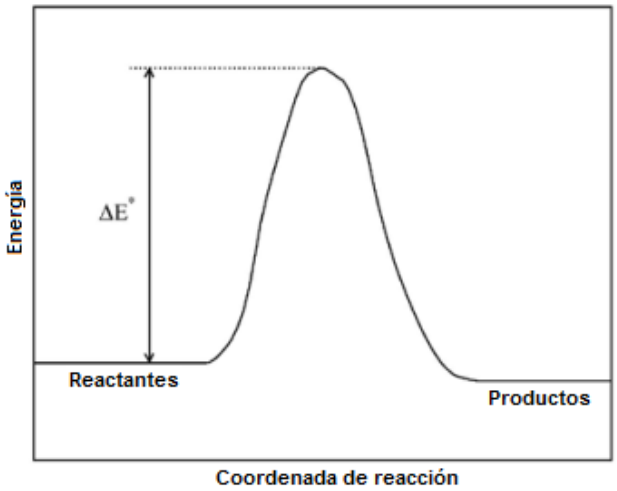

Figura 2.3: Gráfica de energía (Henderson 2010).

Los reactivos, alcanzar el pase y formar un complejo activado, no pueden cruzarse el pase y formar los productos. Ellos pueden caer hacia atrás. Por lo tanto a menudo es conveniente multiplicar la ecuación 2.7 por un factor T_r, denominado coeficiente de transmisión (Henderson 2010).

2.4 Índice de Amorficidad y Cristalinidad de los Materiales

2.4.1 Índice de Amorficidad

El índice de amorficidad porcentual ($\%I_a$) se determina mediante la ecuación

$$\%I_a = 100\left(\frac{A_a}{A_a + A_c}\right) = 100\left(\frac{A_a}{A_t}\right) \tag{2.8}$$

donde A_a representa el área de la fase amorfa, A_c es el área de las fases cristalinas y $A_t = A_a + A_c$ el área total bajo el patrón de rayos X (Saleki-Gerhardt, Ahlneck y Zografi 1994).

La amorficidad determina la reactividad de la puzolana en mayor medida que cualquier otra propiedad. Además al combinarse la puzolana con el cemento, el grado de amorficidad junto al tamaño de partícula de esta determina la fuerza de la pasta (Walker y Pavía 2011).

2.4.2 Índice de Cristalinidad

El índice de cristalinidad se calcula utilizando el método de Pardo mediante la expresión

$$\%I_c = 100\left(\frac{A_c}{A_c + A_a}\right) = 100\left(\frac{A_c}{A_t}\right) \tag{2.9}$$

donde las variables A_c, A_a y A_t tienen el mismo significado que en la ecuación 2.8 (A. Khan y col. 2019; Navarro-Pardo y col. 2013).

Para calcular directamente el índice de cristalinidad a partir del índice de amorficidad o viceversa se puede usar la expresión

$$\%I_a + \%I_c = 100 \tag{2.10}$$

Capítulo 3

Análisis de los Resultados

3.1 Caracterización de las Cenizas

3.1.1 Composición Química y Mineralógica

La tabla 3.1 muestra la composición química de las cenizas del bagazo de caña y de la hoja de bambú que se emplean en la elaboración de estas mezclas. En las cenizas de bagazo de caña de azúcar (CBCAC), la sílice (SiO_2) es el componente principal seguido por K_2O, P_2O_5, Fe_2O_3, CaO, P_2O_5, CaO, Fe_2O_3 y MgO. En las cenizas de hojas de bambú (CHBC), el componente principal es la sílice, seguida de K_2O, CaO, SO_3, MgO y P_2O_5. Ambas plantas absorben el ácido silícico del suelo y luego lo depositan en forma amorfa en todas las partes de la planta, como el tallo y las hojas (Norsuraya, Fazlena y Norhasyimi 2016). La suma de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 para CBCAC y CHBC es 83.50 y 74.14 % respectivamente. La diferencia entre la composición química de CBCAC y CHBC se debe a la diferencia de especie, la madurez y la naturaleza del suelo donde se obtuvieron.

Tabla 3.1: Composición química de las cenizas.

Componentes (%)	CBCAC	CHBC
SiO_2	79.90	73.90
Al_2O_3	1.49	0.13
Fe_2O_3	2.11	0.11
CaO	3.41	4.51
MgO	2.03	3.53
K_2O	5.14	6.29
Na_2O	0.25	0.43
TiO_2	0.12	-
P_2O_5	4.04	2.01
Cl	-	0.58
SO_3	-	4.23
LOI	0.75	4.14

Sin embargo, la suma de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 de ambas cenizas es mayor que el valor mínimo (50 %) especificado por ASTM C618, que es una condición que debe considerarse un material puzolánico para usar como reemplazo parcial de cemento (Loïc Rodier y col. 2019).

La pérdida por ignición de todas las cenizas es inferior al 10 % en peso, lo que indica que la temperatura de calcinación es suficiente para eliminar la materia orgánica y los compuestos volátiles (Loïc Rodier y col. 2019).

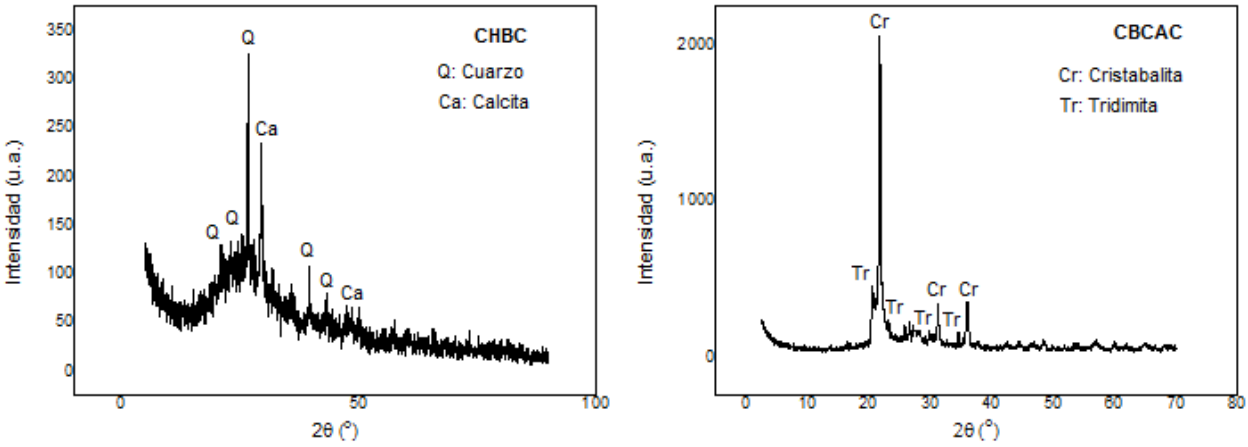

Figura 3.1: Patrones de rayos X de los residuos CHBC (izquierda) y CBCAC (derecha).

El patrón de DRX de CBCAC y CHBC se muestra en la Figura 3.1. La CHBC presenta una banda ancha localizada entre 2θ=15-35 °, mientras que la CBCAC entre 2θ=20-30 °, que es característica de materiales amorfos (E. Villar-Cociña, Frías Rojas y col. 2009; Ernesto Villar-Cociña, Morales y col. 2011). Además, el cuarzo es la principal fase cristalina presente en la CHBC y la cristobalita en la CBCAC. La presencia de cristobalita en el bagazo de debe a posibles temperaturas por encima de 800 °C dentro de la caldera, la presencia de cuarzo en CHBC es normal para la temperatura de 600 °C. De hecho, dependiendo de la temperatura, el dióxido de silicio tiene tres polimorfos y cada transformación tiene dos transformaciones (α y β). La forma estable del dióxido de silicio es el cuarzo en forma de a 573 °C y β en forma de hasta 870 °C (Guthrie y Heaney 1995).

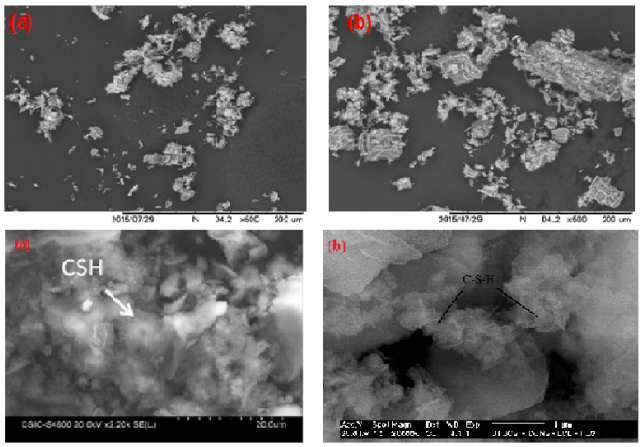

Figura 3.2: Morfología de las cenizas de las cenizas antes (arriba) y después de la reación (abajo) a-) CBCAC b-) CHBC.

Las imágenes SEM de CBCAC y CHBC se muestran en la Figura 3.2. Las partículas de

cenizas son heterogéneas en tamaño y forma. Las partículas de CHBC son más grandes que las de CBCAC, esta observación es consistente con el tamaño de partícula medio (D_{50}) de las cenizas (Loïc Rodier y col. 2019). En la propia imagen se muestran las dos cenizas después de la reacción, donde se muestra la morfología de los geles de C-S-H.

En la figura 3.3 aparece representado el patrón de rayos X de las mezclas binarias puzolánicas.

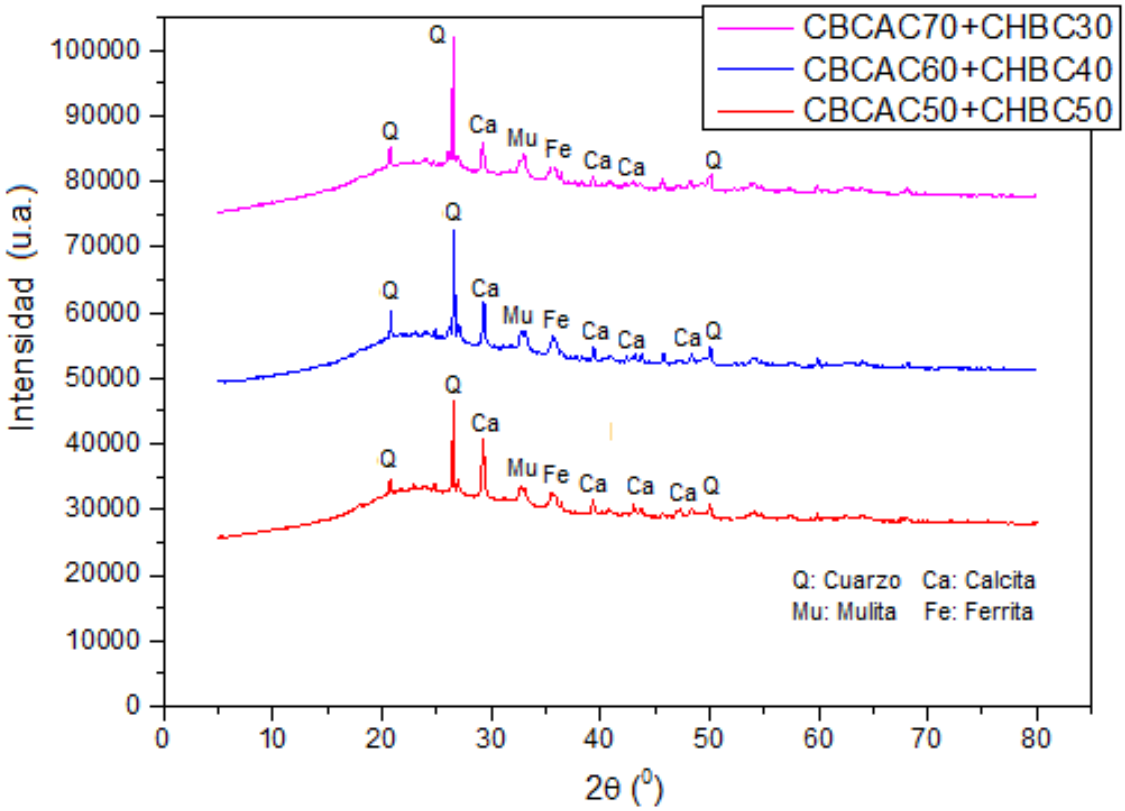

Figura 3.3: Patrones de rayos X de las mezclas binarias de CHBC y CBCAC.

Los patrones de difracción se obtuvieron por difracción de rayos X por un difractómetro XRF Philips. Las fases cristalinas de las mezclas se obtuvieron con el software Match! 3, siendo el cuarzo la principal fase cristalina en todas las mezclas. Además se obtuvo calcita y mulita. En los patrones se observa un halo entre 15-30 ° (2θ), relacionado con la presencia de fases amorfas en las muestras. Mas adelante se calcularán los porcientos de amorficidad para cada muestra dada la importancia y relación que esto tiene con la puzolanicidad de las muestras.

3.2 Actividad Puzolánica de las Muestras

3.2.1 Conductividad Eléctrica

Los resultados experimentales para la actividad puzolánica se muestran en la gráfica de conductividad eléctrica en función del tiempo que aparece representada en la figura 3.4 para la suspensión puzolana/hidróxido de calcio (CH) para las muestras CBCAC100, CBCAC70+CHBC30,

CBCAC60+CHBC40, CBCAC50+CHBC50 y CHBC100, con enfriamiento rápido, observándose una disminución de la conductividad eléctrica para todas las muestras. Este comportamiento se debe a la reacción puzolánica entre la sílice amorfa y la cal, que produce CSH (silicatos de calcio hidratados) (Ernesto Villar-Cociña, Morales y col. 2011). La conductividad eléctrica está relacionada con la concentración de iones Ca^{2+} en la solución (E Villar-Cociña y col. 2003). Los iones Ca^{2+} reaccionan con la sílice presente en las cenizas para producir gel CSH, por lo tanto, una disminución de la conductividad eléctrica.

Cualitativamente se aprecia un mayor consumo de CH a edades tempranas (de 0 a 10 h) para el caso de la muestra CHBC100, seguida por CBCAC60+CHBC40, CBCAC50+CHBC50, CBCAC70+CHBC30. El menor consumo se aprecia en la muestra de CBCAC sin contener ceniza de bambú. Se debe señalar que para grandes edades se estabilizan las curvas lo cual indica que la reacción ha finalizado prácticamente. Es notable la influencia de CHBC en la mezcla lo que provoca un mayor consumo de CH en comparación con la muestra de CBCAC sola. Esto demuestra la importancia de analizar mezclas binarias puzolánicas, usando el residuo más abundante mezclado con otro residuo en menor proporción pero de mayor reactividad. Se aprecia poco consumo de CH de CBCAC100 en comparación con CHBC100 y la gran mejoría que experimentan las mezclas binarias en comparación con la ceniza base que es el bagazo.

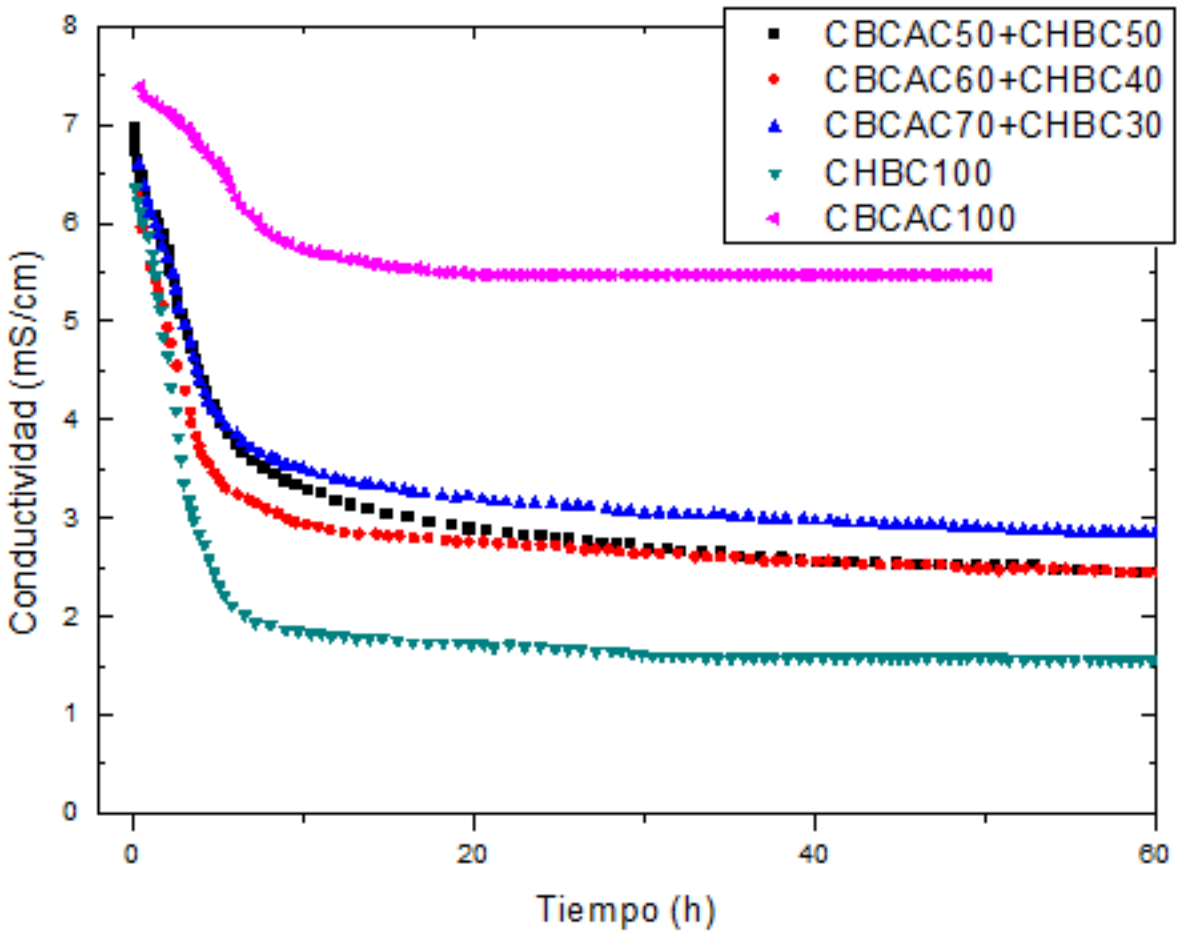

Figura 3.4: Variación de conductividad con el tiempo de reacción para las muestras binarias cenizas de bagazo y cenizas de hojas de bambú/CH.

3.2.2 Análisis Cuantitativo. Cálculo de los Parámetros Cinéticos de la Reacción Puzolánica

En la tabla 3.2 se muestran los parámetros cinéticos de la reacción puzolana/CH, calculados en el proceso de ajuste del modelo cinético-difusivo (ecuación 2.6) con los resultados experimentales de pérdida relativa de conductividad ξ con el tiempo.

En la figura 3.5 se muestran los resultados experimentales y la curva del modelo ajustado para cada una de las muestras binarias analizadas. En esta imagen la curva representada por una línea continua constituye la obtenida por el modelo, mientras que la representada por puntos discontinuos constituye la obtenida experimentalmente.

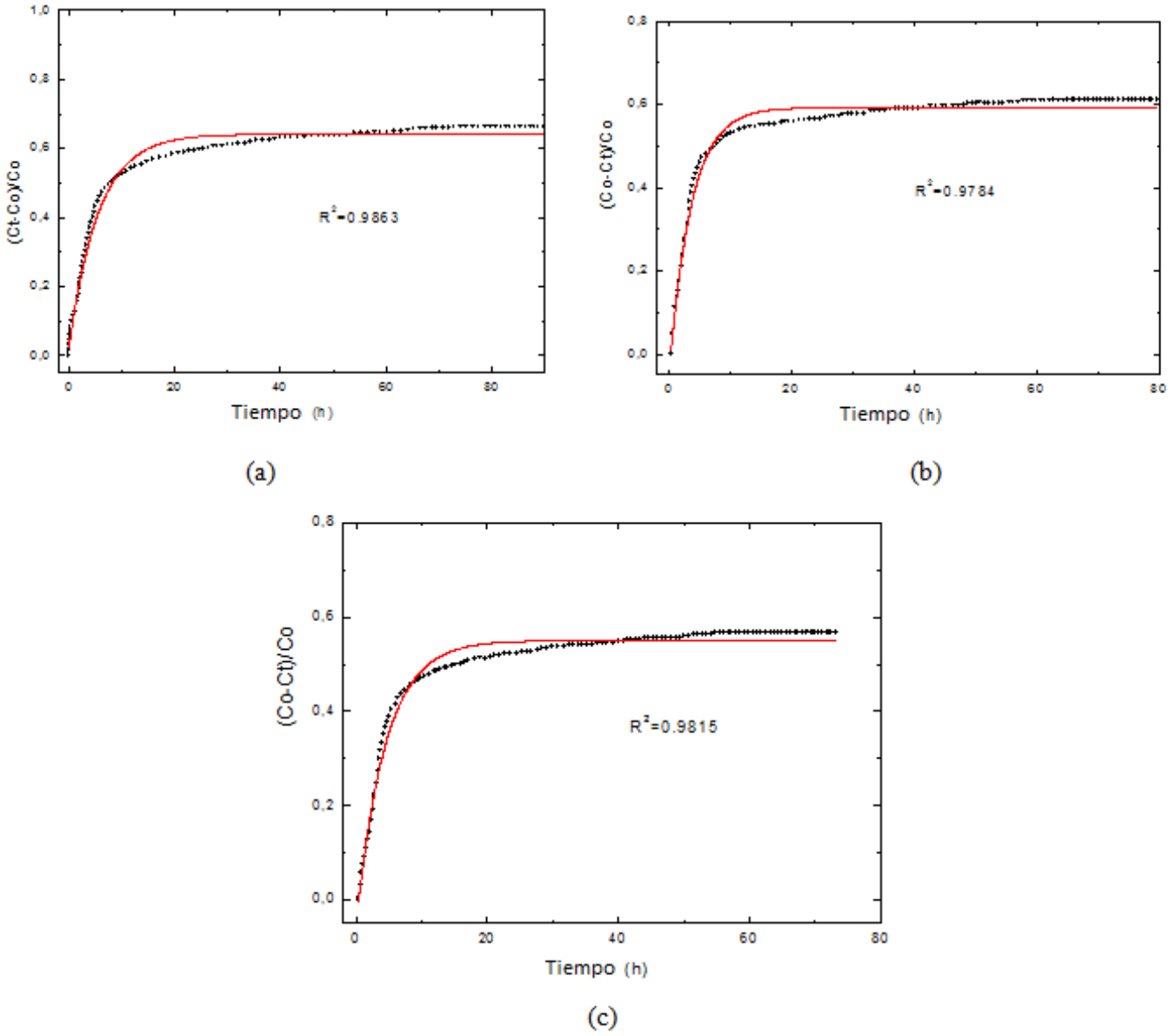

Figura 3.5: Pérdida relativa de conductividad con el tiempo de reacción para las muestras a) CBCAC50+CHBC50, b) CBCAC60+CHBC40, c) CBCAC70+CHBC30 calcinadas a 600 °C con enfriamiento rápido.

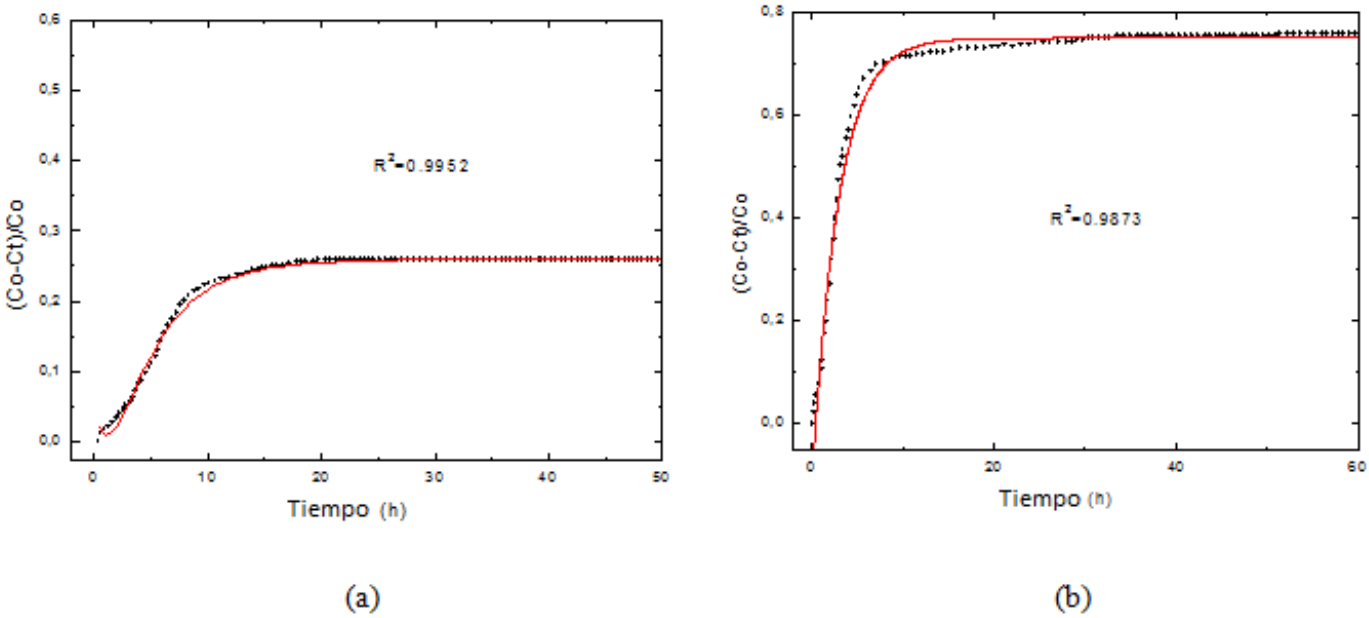

Figura 3.6: Pérdida relativa de conductividad con el tiempo de reacción para la muestra de a) CBCAC100 and b) CHBC100 calcinadas a 600 °C con enfriamiento rápido.

En la figura 3.6 se muestran los resultados experimentales y la curva del modelo ajustado para el caso de las cenizas CHBC100 y CBCAC100. En esta imagen la curva representada por una línea continua constituye la obtenida por el modelo, mientras que la representada por puntos discontinuos constituye la obtenida experimentalmente.

Para las mezclas binarias puzolánicas se apreció un control cinético y se aplicó el modelo cinético-difusivo con control cinético. En el caso de CBCAC100 se apreció un control mixto (cinético-difusivo) y se aplicó el modelo cinético-difusivo con control mixto, mientras que para CHBC100 se apreció un control cinético.

Tabla 3.2: Constante de velocidad de reacción, constante de tiempo τ y parámetros estadísticos para las cenizas binarias y simples de bagazo de caña y bambú calcinadas a 600 °C con enfriamiento al aire.

Muestras	$\tau(h)$	$K(h^{-1})$	r	R^2	SRC
CBCAC50+CHBC50	5.60±0.20	$(3.830\pm0.020)\cdot10^{-1}$	0.9880	0.9863	0.062
CBCAC60+CHBC40	3.60±0.10	$(6.180\pm0.030)\cdot10^{-1}$	0.9810	0.9780	0.041
CBCAC70+CHBC30	4.50±0.20	$(2.890\pm0.030)\cdot10^{-1}$	0.9875	0.9810	0.042
CBCAC100	5.30±0.06	$(1.850\pm0.004)\cdot10^{-2}$	0.9970	0.9952	0.003
CHBC100	2.90±0.07	$(10.020\pm0.030)\cdot10^{-1}$	0.9902	0.9873	0.057

En la tabla 3.2 los parámetros estadísticos vienen representados por el coeficiente de correlación (r), coeficiente de múltiple determinación (R^2) y la suma residual de cuadrados (SRC).

De acuerdo con los resultados de la tabla 3.2 se aprecia que en las mezclas binarias la mayor reactividad la presenta la mezcla CBCAC60+CHBC40, seguida por la mezcla CBCAC50+CHBC50 y CBCAC70+CHBC30. La de menor reactividad es la ceniza de bagazo pura (CBCAC100) y la de mayor reactividad la ceniza de bambú pura (CHBC100).

Es de destacar la mejoría en la reactividad que se logra en las mezclas CBCAC+CHBC con relación a la CBCAC pura, por lo que resulta de interés estas mezclas binarias usando bagazo como material base que es el que más abunda con un porciento de ceniza de bambú que preferiblemente es de 40 %.

3.3 Cálculo del Índice de Amorficidad para las Mezclas Binarias

3.3.1 Residuos CBCAC100 y CHBC100

En la figura 3.1 se representa el patrón de rayos X de los residuos CBCAC100 y CHBC100. Para el caso del residuo CBCAC100 la razón entre el área de la fase amorfa y el área total del patrón es de 0.0917, mientras que la razón entre el área de la fase cristalina y el área total es de 0.9083.

Para el caso de la CHBC100 la razón entre el área de la fase amorfa y el área total del patrón es de 0.3546, mientras que la razón entre el área de la fase cristalina y el área total es de 0.6454.

Estos valores fueron calculados utilizando el software OriginPro 9.0. En la tabla 3.3 aparecen representados los valores del índice de amorficidad y cristalinidad para ambos residuos utilizando las ecuaciones 2.8 y 2.9 respectivamente.

3.3.2 Mezcla CBCAC50+CHBC50

En la figura 3.3 se representa el patrón de rayos X de la mezcla binaria CBCAC50+CHBC50, denotado por el color rojo. Para esta mezcla la razón entre el área de la fase amorfa y el área total del patrón es de 0.4224, mientras que la razón entre el área de la fase cristalina y el área total del patrón es de 0.5776. En la tabla 3.3 aparecen representados los valores del índice de amorficidad y cristalinidad para ambos residuos utilizando las ecuaciones 2.8 y 2.9 respectivamente.

3.3.3 Mezcla CBCAC60+CHBC40

En la figura 3.3 se representa el patrón de rayos X de la mezcla binaria CBCAC60+CHBC40, denotado por el color azul. Para esta mezcla la razón entre el área de la fase amorfa y el área total del patrón es de 0.5861, mientras que la razón entre el área de la fase cristalina y el área total del patrón es de 0.4139. En la tabla 3.3 aparecen los valores del índice de amorficidad y cristalinidad calculado por las ecuación 2.8 y 2.9 respectivamente para esta mezcla.

3.3.4 Mezcla CBCAC70+CHBC30

En la figura 3.3 se representa el patrón de rayos X de la mezcla binaria CBCAC70+CHBC30, denotado por el color lila. Para esta mezcla la razón entre el área de la fase amorfa y el área total del patrón es de 0.5610, mientras que la razón entre el área de la fase cristalina y el área total del patrón es de 0.4390. En la tabla 3.3 aparecen los valores del índice de amorficidad y cristalinidad calculado por las ecuación 2.8 y 2.9 respectivamente para esta mezcla.

Tabla 3.3: Índices de amorficidad y cristalinidad de las muestras analizadas.

Muestras	A_a/A_t	A_c/A_t	$\%I_a$	$\%I_c$
CBCAC50+CHBC50	0.4224	0.5776	42.24	57.76
CBCAC60+CHBC40	0.5861	0.4139	58.61	41.39
CBCAC70+CHBC30	0.5610	0.4390	56.10	43.90
CBCAC100	0.0917	0.9083	9.17	90.83
CHBC100	0.3546	0.6454	35.46	64.54

De acuerdo con los resultados de la tabla 3.3 se aprecia que CHBC100 es mucho mas amorfo que CBCAC100, lo cual es un resultado esperado. Sin embargo la mayor amorficidad de las mezclas binarias en relación con CHBC100 es un resultado muy interesante e importante que vale la pena continuar investigando. Futuros trabajos se realizarán por nuestra parte para esclarecer la sinergia que se produce entre estos dos residuos de manera que provoquen el aumento del grado de amorficidad de la mezcla. Este resultado resulta también una novedad del trabajo no reportado en la literatura internacional a nuestro alcance.

Conclusiones

De los resultados obtenidos obtenidos en este trabajo se puede concluir que:

- El principal óxido presente en la CBCAC y CHBC es el SiO_2 con un 79.90 y 73.90 % respectivamente, seguido de K_2O (5.14 %), P_2O_5 (4.04 %) para la CBCAC y K_2O (6.29 %) y CaO (4.51 %) para la CHBC. Siendo la suma de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 para la CBCAC y CHBC de 83.50 y 74.14 % respectivamente.

- De acuerdo con el análisis de XRD, los patrones de CBCAC y CHBC presentan una banda ancha entre 2θ=15-35°, siendo esto característica de materiales amorfos. Se obtuvo el patrón de rayos X para cada mezcla binaria puzolánica, donde se aprecia una banda ancha entre 2θ=15-30°, siendo el cuarzo y la calcita las principales fases cristalinas en todas las mezclas.

- El ensayo de conductividad eléctrica de cenizas/CH muestra una alta reactividad para el caso de la CHBC100. Mientras que las combinaciones de CBCAC con CHBC muestran una alta reactividad en comparación con la de CBCAC100.

- El modelo cinético-difusivo permitió una descripción cuantitativa de la reacción puzolánica entre las cenizas y el hidróxido de calcio. Donde, el valor de constante de reacción más elevado lo presenta la CHBC100 y seguido de esta las combinaciones de CBCAC60+CHBC40, CBCAC50+CHBC50 y CBCAC70+CHBC30 siendo todas estas del orden de $10^{-1}h^{-1}$, mientras que el valor más bajo lo presenta la CBCAC100, la cual es del orden de $10^{-2}h^{-1}$.

- Se determinó los índices de amorficidad y cristalinidad para cada residuo analizado. Siendo estos valores de $\%I_a = 9{,}17$ y $\%I_c = 90{,}83$ para la CBCAC100 y para la CHBC100 de $\%I_a = 35{,}46$ y $\%I_c = 64{,}54$ respectivamente.

- Se determinó los índices de amorficidad y cristalinidad para cada mezcla binaria. Siendo estos valores para la CBCAC50+CHBC50 de $\%I_a = 42.24$ y $\%I_c = 57.76$, para la CBCAC60+CHBC40 de $\%I_a = 58.61$ y $\%I_c = 41.39$, y para el caso de la CBCAC70+CHBC30 de $\%I_a = 56.10$ y $\%I_c = 43.90$. Esto muestra una mayor amorficidad de las mezclas binarias en relación con CHBC100, lo cual es un resultado muy interesante e importante que vale la pena continuar investigando.

Recomendaciones

- Realizar el estudio tecnológico en los cementos ternarios elaborados con la mezcla binaria CBCAC60+CHBC40 y cemento *Portland* ordinario (CPO), es decir elaborar las probetas del cemento ternario y realizar las pruebas de resistencia a la compresión, durabilidad etc. y comparar estos resultados con los cementos binarios con estos residuos y con el CPO solo.

- Estudiar a profundidad la sinergia que se produce entre la CBCA y CHBC. En este trabajo los valores de la constante de velocidad de reacción y el aumento del porciento de amorficidad en las mezclas puzolánicas pudieran ser efectos de esta sinergia, pero pudieran haber otros efectos a estudiarse y profundizarse.

Bibliografía

Adesanya, D.A. y A.A. Raheem (2009). "Development of Corn Cob Ash Blended Cement". En: *Construction and Building Materials* 23.1, págs. 347-352. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.11.013. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807003042 (visitado 05-12-2018).

Alaejos Gutiérrez, M. Pilar y M. Fernández Cánovas (1999). "El coeficiente de eficacia del humo de sílice". En: *Materiales de Construcción* 49.253, págs. 57-63. ISSN: 1988-3226, 0465-2746. DOI: 10.3989/mc.1999.v49.i253.458. URL: http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/458/506 (visitado 04-12-2018).

Alejandro, J. Salazar (2006). "¿QUÉ ES UNA PUZOLANA?" Manuscrito. URL: http://www.ecoingenieria.org/docs/Puzolanas.pdf.

Aprianti, Evi y col. (2015). "Supplementary Cementitious Materials Origin from Agricultural Wastes – A Review". En: *Construction and Building Materials* 74, págs. 176-187. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.010. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814011507 (visitado 10-04-2018).

Awal, A.S.M. Abdul e I.A. Shehu (2013). "Evaluation of Heat of Hydration of Concrete Containing High Volume Palm Oil Fuel Ash". En: *Fuel* 105, págs. 728-731. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.10.020. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112008174 (visitado 04-12-2018).

Boateng, A.A. y D.A. Skeete (1990). "Incineration of Rice Hull for Use as a Cementitious Material: The Guyana Experience". En: *Cement and Concrete Research* 20.5, págs. 795-802. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/0008-8846(90)90013-N. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469090013N (visitado 29-04-2019).

Chindaprasirt, Prinya, Chai Jaturapitakkul y Theerawat Sinsiri (2007). "Effect of Fly Ash Fineness on Microstructure of Blended Cement Paste". En: *Construction and Building Materials* 21.7, págs. 1534-1541. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2005.12.024. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061806001474 (visitado 04-12-2018).

Chusilp, Nuntachai, Chai Jaturapitakkul y Kraiwood Kiattikomol (2009). "Effects of LOI of Ground Bagasse Ash on the Compressive Strength and Sulfate Resistance of Mortars". En: *Construction and Building Materials* 23.12, págs. 3523-3531. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.06.046. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061809002268 (visitado 04-12-2018).

Cociña, Villar (2014). "Residuos Agroindustriales Para Elaboración de Nuevas Matrices de Cemento Binarias y Ternarias Eco-Eficientes".

Donatello, S., M. Tyrer y C.R. Cheeseman (2010). "Comparison of Test Methods to Assess Pozzolanic Activity". En: *Cement and Concrete Composites* 32.2, págs. 121-127. ISSN: 09589465.

DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946509001644 (visitado 30-04-2019).

Ernesto, Villar Cociña (2014). "Residuos agroindustriales para elaboración de nuevas matrices de cemento binarias y ternarias eco-eficientes".

Eyring, Henry (1935). "The Activated Complex in Chemical Reactions". En: *The Journal of Chemical Physics* 3.2, págs. 107-115. ISSN: 0021-9606, 1089-7690. DOI: 10.1063/1.1749604. URL: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1749604 (visitado 27-11-2018).

Frías, Moisés y col. (2005). "The Effect That Different Pozzolanic Activity Methods Has on the Kinetic Constants of the Pozzolanic Reaction in Sugar Cane Straw-Clay Ash/Lime Systems: Application of a Kinetic–Diffusive Model". En: *Cement and Concrete Research* 35.11, págs. 2137-2142. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.07.005. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884605001778 (visitado 26-11-2018).

Frías, M. y col. (2013). "The Effect of Binary Pozzolan Mix on the Mineralogical Changes in the Ternary Activated Paper Sludge–Fly Ash–Ca(OH) 2 System". En: *Construction and Building Materials* 38, págs. 48-53. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.08.045. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812006435 (visitado 20-06-2018).

Frías-Rojas, Moisés y col. (2017). "New Trends for Nonconventional Cement-Based Materials". En: *Sustainable and Nonconventional Construction Materials Using Inorganic Bonded Fiber Composites*. Elsevier, págs. 165-183. ISBN: 978-0-08-102001-2. DOI: 10.1016/B978-0-08-102001-2.00007-3. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081020012000073 (visitado 29-01-2019).

Guthrie, George D y Peter J Heaney (1995). "Mineralogical Characteristics of Silica Polymorphs in Relation to Their Biological Activities". En: *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* 21, págs. 5-8. JSTOR: 40966463.

Henderson, Douglas (2010). "HENRY EYRING: QUANTUM CHEMISTRY, STATISTICAL MECHANICS, THEORY OF LIQUIDS, AND SIGNIFICANT STRUCTURE THEORY". En: *Bull. Hist. Chem.* 35.2, pág. 5. URL: http://acshist.scs.illinois.edu/bulletin_open_access/v35-2/v35-2%20p81-85.pdf.

Jaturapitakkul, Chai y col. (2011). "Filler Effect and Pozzolanic Reaction of Ground Palm Oil Fuel Ash". En: *Construction and Building Materials* 25.11, págs. 4287-4293. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.073. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811002273 (visitado 17-06-2019).

Khan, Amjad y col. (2019). "Influence of Fe Doping on the Structural, Optical and Thermal Properties of MnO2 Nanowires". En: *Materials Research Express* 6.6, pág. 065043. ISSN: 2053-1591. DOI: 10.1088/2053-1591/ab0aaf. URL: http://stacks.iop.org/2053-1591/6/i=6/a=065043?key=crossref.cb8353deb649b8ad4d5cc13301087494 (visitado 22-05-2019).

Khan, Rawaid y col. (2012). "Reduction in Environmental Problems Using Rice-Husk Ash in Concrete". En: *Construction and Building Materials* 30, págs. 360-365. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.11.028. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811006581 (visitado 03-12-2018).

Khangaonkar, P.R., Azmi Rahmat y K.G. Jolly Kutty (1992). "Kinetic Study of the Hydrothermal Reaction between Lime and Rice-Husk-Ash Silica". En: *Cement and Concrete Research* 22.4, págs. 577-588. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/0008-8846(92)90008-J. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469290008J (visitado 29-04-2019).

Lara, José Fransisco Ramos (2015). "Activación de Sistemas Binarios y Ternarios Base Cemento Portland con Residuos Agro-Industriales". Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción. León: Universidad Autónoma de Nuevo León. 146 págs. URL: http://eprints.uanl.mx/id/eprint/9527.

Larbi, J.A., A.L.A. Fraay y J.M.J.M. Bijen (1990). "The Chemistry of the Pore Fluid of Silica Fume-Blended Cement Systems". En: *Cement and Concrete Research* 20.4, págs. 506-516. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/0008-8846(90)90095-F. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469090095F (visitado 29-04-2019).

Lefran (2014). "Caracterización y Evaluación de Residuos Agrícolas Cubanos Como Materiales Puzolánicos". Licenciatura en Física. Santa Clara, Cuba: UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS. 62 págs. URL: http://dspace.uclv.edu.cu/bitstream/handle/123456789/9175/tesis%20Manuel.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Malhotra, S K y N G Dave (1999). "Investigations into the Effect of Addition of ¯yash and Burnt Clay Pozzolana on Certain Engineering Properties of Cement Composites". En: pág. 7. DOI: https://doi.org/10.1016/S0958-9465(99)00006-2.

Martirena Hernández, J.F y col. (1998). "Use of Wastes of the Sugar Industry as Pozzolana in Lime-Pozzolana Binders: Study of the Reaction". En: *Cement and Concrete Research* 28.11, págs. 1525-1536. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00130-6. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884698001306 (visitado 30-04-2019).

Navarro-Pardo, Fabiola y col. (2013). "Effects on the Thermo-Mechanical and Crystallinity Properties of Nylon 6,6 Electrospun Fibres Reinforced with One Dimensional (1D) and Two Dimensional (2D) Carbon". En: *Materials* 6.8, págs. 3494-3513. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma6083494. URL: http://www.mdpi.com/1996-1944/6/8/3494 (visitado 29-05-2019).

Norsuraya, S., H. Fazlena y R. Norhasyimi (2016). "Sugarcane Bagasse as a Renewable Source of Silica to Synthesize Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15)". En: *Procedia Engineering* 148, págs. 839-846. ISSN: 18777058. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.627. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705816310979 (visitado 23-04-2019).

Payá, J y col. (2001). "Determination of Amorphous Silica in Rice Husk Ash by a Rapid Analytical Method". En: *Cement and Concrete Research* 31.2, págs. 227-231. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00466-X. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460000466X (visitado 30-04-2019).

Ramos, Telma, Ana Mafalda Matos y Joana Sousa-Coutinho (2013). "Mortar with Wood Waste Ash: Mechanical Strength Carbonation Resistance and ASR Expansion". En: *Construction and Building Materials* 49, págs. 343-351. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.026. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813007563 (visitado 05-12-2018).

Rodier, Loïc y col. (2019). "Potential Use of Sugarcane Bagasse and Bamboo Leaf Ashes for Elaboration of Green Cementitious Materials". En: *Journal of Cleaner Production* 231, págs. 54-63. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.05.208. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619317421 (visitado 29-05-2019).

Rodríguez de Sensale, Gemma (2010). "Effect of Rice-Husk Ash on Durability of Cementitious Materials". En: *Cement and Concrete Composites* 32.9, págs. 718-725. ISSN: 09589465. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.07.008. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510000946 (visitado 05-02-2019).

Saleki-Gerhardt, Azita, Claes Ahlneck y George Zografi (1994). "Assessment of Disorder in Crystalline Solids". En: *International Journal of Pharmaceutics* 101.3, págs. 237-247. ISSN: 03785173. DOI: 10.1016/0378-5173(94)90219-4. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378517394902194 (visitado 20-05-2019).

Sindy, Silgado Suárez Sofía (2010). "Mezclas binarias y ternarias basadas en cenizas volantes. Influencia del activador sobre la formación de fases y resistencias mecánicas". Master en Ingeniería Ambiental. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña. 87 págs. URL: http://hdl.handle.net/2099.1/12260 (visitado 20-11-2018).

Soria Santamaría, Francisco (1963). "Puzolanas y cementos puzolánicos". En: *Materiales de Construcción* 13.111, págs. 47-59. ISSN: 1988-3226, 0465-2746. DOI: 10.3989/mc.1963.v13.i111.1799. URL: http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/1799/2199 (visitado 20-11-2018).

— (1983). "Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción". En: *Materiales de Construcción* 33.190-191, págs. 69-84. ISSN: 1988-3226, 0465-2746. DOI: 10.3989/mc.1983.v33.i190-191.974. URL: http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/974/1027 (visitado 20-11-2018).

Taylor, Harry F. W. (2003). *Cement Chemistry*. 2. ed., repr. OCLC: 249287454. London: Telford Publ. 459 págs. ISBN: 978-0-7277-2592-9.

Villar Cociña, Ernesto y col. (2018). "Pozzolanic Characterization of Cuban Bamboo Leaf Ash: Calcining Temperature and Kinetic Parameters". En: *Waste and Biomass Valorization* 9.4, págs. 691-699. ISSN: 1877-2641, 1877-265X. DOI: 10.1007/s12649-016-9741-8. URL: http://link.springer.com/10.1007/s12649-016-9741-8 (visitado 08-05-2018).

Villar-Cociña, E., M. Frías Rojas y col. (2009). "Study of the Pozzolanic Reaction Kinetics in Sugar Cane Bagasse–Clay Ash/Calcium Hydroxide System: Kinetic Parameters and Pozzolanic Activity". En: *Advances in Cement Research* 21.1, págs. 23-30. ISSN: 0951-7197, 1751-7605. DOI: 10.1680/adcr.2007.00042. URL: http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/adcr.2007.00042 (visitado 03-07-2018).

Villar-Cociña, E., M. Frías y col. (2006). "An Evaluation of Different Kinetic Models for Determining the Kinetic Coefficients in Sugar Cane Straw–Clay Ash/Lime System". En: *Advances in Cement Research* 18.1, págs. 17-26. ISSN: 0951-7197, 1751-7605. DOI: 10.1680/adcr.2006.18.1.17. URL: http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/adcr.2006.18.1.17 (visitado 20-02-2019).

Villar-Cociña, Ernesto, Moisés Frías y col. (2013). "Pozzolanic Behaviour of a Bagasse Ash from the Boiler of a Cuban Sugar Factory". En: *Advances in Cement Research* 25.3, págs. 136-142. ISSN: 0951-7197, 1751-7605. DOI: 10.1680/adcr.11.00066. URL: http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/adcr.11.00066 (visitado 11-03-2019).

Villar-Cociña, Ernesto, Eduardo Valencia Morales y col. (2011). "Pozzolanic Behavior of Bamboo Leaf Ash: Characterization and Determination of the Kinetic Parameters". En: *Cement and Concrete Composites* 33.1, págs. 68-73. ISSN: 09589465. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.003. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510001332 (visitado 20-11-2018).

Villar-Cociña, Ernesto, Loic Rodier y col. (2019). "A Comparative Study on the Pozzolanic Activity Between Bamboo Leaves Ash and Silica Fume: Kinetic Parameters". En: *Waste and Biomass Valorization*. ISSN: 1877-2641, 1877-265X. DOI: 10.1007/s12649-018-00556-y. URL: http://link.springer.com/10.1007/s12649-018-00556-y (visitado 24-01-2019).

Villar-Cociña, E y col. (2003). "Kinetics of the Pozzolanic Reaction between Lime and Sugar Cane Straw Ash by Electrical Conductivity Measurement: A Kinetic–Diffusive Model". En: *Cement and Concrete Research* 33.4, págs. 517-524. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00998-5. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602009985 (visitado 03-07-2018).

Walker, R. y S. Pavía (2011). "Physical Properties and Reactivity of Pozzolans, and Their Influence on the Properties of Lime–Pozzolan Pastes". En: *Materials and Structures* 44.6, págs. 1139-1150. ISSN: 1359-5997, 1871-6873. DOI: 10.1617/s11527-010-9689-2. URL: http://www.springerlink.com/index/10.1617/s11527-010-9689-2 (visitado 05-06-2019).

Wang, L, R K Seals y A Roy (2001). "Investigation of Utilization of Amorphous Silica Residues as Supplementary Cementing Materials". En: *Advances in Cement Research* 2, pág. 5.