



CENIZAS ALCALINAS DE BIOMASA: UNA ALTERNATIVA PARA LA ESTABILIZACIÓN DE BLOQUES DE TIERRA COMPACTADA

Jordi Payá¹, José Monzó², Josefa Roselló³, M^a Victoria Borrachero⁴, Alba Font⁵, Lourdes Soriano⁶

Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), Universitat Politècnica de València (UPV), España. ¹jjpaya@cst.upv.es; ²jmonzo@cst.upv.es; ³jrosello@upvnet.upv.es; ⁴vborrachero@cst.upv.es; ⁵fonpeal@gmail.com; ⁶lousomar@upvnet.upv.es

Palabras clave: resistencia a compresión, ceniza de hueso de oliva, ceniza de cáscara de almendra, activación alcalina, escoria.

Resumen

Se ha investigado sobre las características de dos biomásas, el hueso de oliva y la cáscara de almendra, que son originadas en cantidades importantes por la industria alimentaria en determinadas regiones. Se muestra la estructura y composición de la biomasa y de las cenizas obtenidas por calcinación: se trata de partículas de morfología completamente irregular y que contienen elevados contenidos de calcio y de potasio ($\text{CaO}+\text{K}_2\text{O}>75\%$). Se estudian también cenizas de origen industrial y se aplican al desarrollo de cementos de activación alcalina basados en escoria de alto horno para estabilización de suelos. Se estabiliza suelo dolomítico, de manera que se obtienen materiales consolidados con excelentes prestaciones mecánicas (entre 15 y 20 MPa tras 30 días de curado) así como de absorción por capilaridad. De este modo se demuestra que se puede plantear una economía circular que implique incluso el aprovechamiento de cenizas de biomasa.

1 INTRODUCCIÓN

La solidificación y estabilización de suelos, así como la fabricación de bloques de tierra se lleva a cabo, habitualmente, con adición de porcentajes bajos de cemento Portland (*ordinary Portland cement*, OPC). Esto permite consolidar el suelo y hacerlo más compacto, durable y resistente. En algunos casos, se han usado adiciones minerales al OPC para mejorar las prestaciones mecánicas y geotécnicas. Por ejemplo, Basha et al (2005), describieron que la adición de ceniza de cáscara de arroz (*rice husk ash*, RHA) mejoró notablemente la resistencia a compresión de suelos estabilizados con OPC. También, Rahgozar y Saberian (2018) estudiaron el efecto de la RHA sobre el efecto estabilizante del OPC y observaron que adiciones de 6% de RHA y 8% de OPC mejoraron entre 18 y 25 veces la resistencia del suelo sin tratar. La estabilización de suelos también se lleva a cabo con el uso de cal hidratada (*hydrated lime*, HL): Hasan et al. (2016) han utilizado ceniza de bagazo de caña de azúcar (*sugarcane bagasse ash*, SCBA) mezclado con HL (relación 3:1 en masa) para estabilizar suelos. Ellos demostraron el excelente comportamiento en suelos expansivos, en los que la mezcla SCBA-HL se mostró significativamente mejor que el uso de HL solamente.

En todos estos casos, se ha aprovechado la naturaleza reactiva de las cenizas derivadas de biomasa (RHA y SCBA). El contenido en óxido de silicio (SiO_2) es alto y tiene la capacidad de reaccionar (proceso puzolánico) con el hidróxido cálcico (CH), dando lugar a materiales cementante hidráulicos tipo silicato cálcico hidratado (CSH). Sin embargo, es bien conocido el impacto medioambiental que supone la fabricación del cemento Portland o de la cal hidratada. La manufactura de cemento a nivel mundial supone el 8% de las emisiones antropogénicas de CO_2 a la atmósfera, por lo que se considera una contribución de gran impacto en relación a los gases de efecto invernadero (GEI).

En los últimos años, existe un creciente interés por el desarrollo de nuevos materiales cementantes con menores emisiones asociadas de CO_2 (Payá et al, 2019). Es el caso de los cementos de activación alcalina (*alkali-activated cements*, AAC) que se fabrican a partir de materiales de base Al-Si o Ca-Al-Si los cuales se activan con disoluciones de elevada

alcalinidad (hidróxidos/silicatos sódicos y potásicos comerciales). La sustitución de dichos reactivos comerciales por residuos es una línea de investigación novedosa y que ha dado lugar a la posibilidad de sustituir los silicatos alcalinos por mezclas de hidróxido alcalino (NaOH o KOH) y residuos de biomasa ricos en sílice, tales como RHA (Mellado et al., 2014), SCBA (Tchakouté et al., 2017) y ceniza de hoja de caña de azúcar (*sugarcane straw ash*, SCSA) (Moraes et al., 2018), entre otros. Más recientemente, se han desarrollado algunos ejemplos de AAC en los que el activador ya no contiene ningún reactivo comercial, sino que están basados en 100% residuos procedentes de la biomasa. Es el caso del uso de ceniza de madera con alto contenido en calcio (61% CaO, 12% K₂O): se usó para activar ceniza volante de central termoeléctrica (Ban; Ken; Ramli, 2017). Otro ejemplo lo han descrito Peys, Rahier y Pontikes (2016), el cual consiste en usar cenizas derivadas de residuos de maíz (tallo y mazorca), que presentan alrededor de 30% de K₂O, para activar metakaolin.

Es evidente que los residuos procedentes de la biomasa pueden ser unos excelentes candidatos para el desarrollo de nuevos cementos con menor huella de carbono. En la actualidad, el incremento de energías renovables es un hecho incontestable (ahora supone el 19,3% de la energía primaria, frente al 78,4% que procede de combustibles fósiles), y la biomasa es un componente fundamental para la sustitución de dichos combustibles fósiles (Pradhan; Mahajani; Arora, 2018). El uso tradicional de biomasa para cocinar en países de desarrollo, todavía supone casi el 50% de la energía generada a nivel mundial a partir de fuentes renovables, frente al uso moderno de la biomasa en centrales térmicas, el *biofuel* y las energías eólica, solar, hidráulica y geotérmica. Muchos residuos de la combustión de biomasa producen cantidades significativas de cenizas, las cuales se pueden clasificar de acuerdo con su composición química (Vassilev et al., 2010). Las cenizas ácidas suelen ser muy ricas en SiO₂ (superior al 70%), lo que es típico de la RHA y de la ceniza de hoja de bambú (*bamboo leaf ash*, BLA) (Roselló et al. 2015). Las cenizas de acidez intermedia tienen menores contenidos en SiO₂ (entre 40 y 70%), mayores contenidos en elementos alcalinos (Ca y K) y mayor contenido en cloruros: este es el caso de la ceniza de hoja de arroz (*rice leaf ash*, RLA) (Roselló et al., 2017). Finalmente, las cenizas de baja acidez son muy ricas en calcio y potasio, además de contener cantidades importantes de cloruros, sulfatos y fosfatos; entre ellas se puede encontrar SCSA. En algunos casos, las cenizas tienen muy bajos porcentajes de componentes ácidos y, por el contrario, presentan elevados contenidos de calcio y potasio. Estas cenizas de biomasa, que se podrían considerar como cenizas alcalinas, las cuales se podrían usar como sustitutivos de los hidróxidos alcalinos que se aplican en la fabricación de AAC. Ejemplos de estas cenizas (Vassilev et al., 2010) son las obtenidas de: piel de almendra (también llamada colfa, formada por el exocarpo y el mesocarpo del fruto), cáscara de almendra (endocarpo), piel de café, la cápsula de algodón (valva), orujo de uva, hueso de oliva, hueso de ciruela, cáscara de soja, piel (conjunto de exocarpo y mesocarpo) y cáscara (endocarpo) de nuez, entre otros.

El uso de cenizas alcalinas, tales como las procedentes de los huevos de oliva, se ha llevado a cabo en la preparación de AAC basados en escoria de alto horno. Font et al. (2017) han activado exitosamente la escoria de alto horno con ceniza de hueso de oliva (*olive-stone biomass ash*, OBA), la cual presenta 28% CaO y 32% K₂O. El estudio pormenorizado de la dosificación de esta ceniza para la activación de escoria (Pinheiro et al. 2018) ha demostrado que la resistencia mecánica a compresión que se obtiene con 4M NaOH es equivalente a la sustitución del 15,8% de la escoria por OBA, y para 8M NaOH, la equivalencia se obtiene con 27,8% de sustitución. Por otra parte, no existe ninguna referencia bibliográfica del uso de la ceniza de cáscara de almendra (*almond-shell biomass ash*, ABA) para la elaboración de AAC.

2 OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es estudiar el papel que pueden desarrollar las cenizas de biomasa obtenidas a partir de hueso de oliva (OBA) y de cáscara de almendra (ABA) en la estabilización de suelos a través de la adición de cementos de activación alcalina (AAC) basados en la escoria de alto horno (ESC). El estudio se inicia con un análisis sobre las

materias primas (biomasa) y sus cenizas (OBA y ABA), a nivel de caracterización microscópica y química. Estas cenizas se aplican para fabricar un AAC basado en ESC, el cual se aplica a la estabilización de un suelo: bloques cúbicos por medio de compactación. Dichos bloques se curan y caracterizan mecánicamente, se analiza su capacidad de absorción de agua y su estabilidad frente a la inmersión en agua. Asimismo, se lleva a cabo una caracterización microscópica del suelo estabilizado.

3 METODOLOGÍA

El suelo es procedente de roca dolomítica machacada. El tamaño máximo fue de 4 mm y con la siguiente composición granulométrica (% que pasa): 2mm = 73,6%; 1,15mm = 59,3%; 0,40mm = 39,3%; 0,16mm = 31,4%; 0,08mm = 26,9%. La ESC presenta un diámetro medio, después de un proceso de molienda (30 minutos en molino de bolas, Gabbrielli-2, con 98 bolas de alúmina) de 26,0 μm .

La almendra con cáscara se partió mecánicamente y se recogió la cáscara (*almond shell*, AS) para su posterior estudio. La cáscara se secó en estufa a 105°C hasta peso constante. La ceniza de cáscara de almendra (ABA) procede de un horno que sirve para generar calor para uso en la propia industria de secado de almendra.

El hueso de oliva (olive stone, OS) se secó en estufa a 105 °C hasta peso constante; OBA se obtuvo del fondo de un horno de combustión.

Las cenizas, ABA y OBA, se secaron a 105°C durante 24-48 horas y se molieron en un molino de bolas Gabbrielli-2 durante 10 minutos (usando 80 bolas de alúmina). El diámetro medio de las cenizas fue: $dm_{(ABA)} = 18,8 \mu\text{m}$; $dm_{(OBA)} = 27,3 \mu\text{m}$ (determinado con granulometría láser, suspensión en agua, Malvern Mastersizer 2000).

Las mezclas de suelo estabilizado contenían la siguiente proporción: 1000 g de suelo seco, 100 g de escoria y 40 g de cenizas (OBA/ABA). Para determinar la cantidad de agua, necesaria para la obtención de la densidad óptima, se siguió el ensayo de Proctor modificado con mini Harvard según ASTM STP479 (1970). La norma UNE 103 501 (1994) fue seguida para la determinación de la máxima densidad con la humedad óptima. La energía de compactación usada fue de 2632 J/cm³. El procedimiento de mezcla se llevó a cabo con una mezcladora de mortero de acuerdo con la normativa UNE-EN 196-1 (2018), usando la velocidad más baja (140±5 rpm para la rotación de la pala y 62±5 rpm para el movimiento planetario): a) Se mezcló al agua y la ceniza (ABA/OBA) durante 2 minutos; b) se añadió la ESC y se mezcló durante 2 minutos más; c) se añadió el suelo y se mezcló durante 3 minutos adicionales.

El suelo con las cenizas y las escorias se compactó usando el molde que aparece en la figura 1a, para elaborar probetas cúbicas de 40 mm de lado: se procedió a compactar el material en tres tongadas, usando una maza tipo Army de 1,5 kg. La energía aplicada fue la misma que la del ensayo miniproctor (2632 J/cm³). Ello se consiguió impactando con la maza (figura 1b) de 1,5 kg, la cual fue lanzada desde 20 cm de altura un total de 19 veces. Las probetas cúbicas se guardaron con un film plástico, para evitar la evaporación del agua de la mezcla. Dichas probetas se curaron durante 28 días a 20-23°C en el laboratorio. Posteriormente se retiró el film plástico y se dejaron secar al ambiente de laboratorio. Las probetas para ensayo a compresión (6-7 cubos) se dejaron secar durante 2 días, mientras que las probetas para los ensayos de absorción (3 cubos) y de resistencia a compresión posterior a inmersión en agua (4 cubos) se dejaron secar al ambiente hasta peso constante (7-10 días aproximadamente).

El ensayo a compresión se llevó a cabo en una máquina universal INSTRON modelo 3382, con una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. Para el ensayo se usó un templete como el mostrado en la figura 1c. En ensayo de absorción se llevó a cabo de acuerdo con UNE 41410 (2008). Las probetas sometidas a inmersión en agua, se dejaron bajo agua durante 2 horas (figura 1d), de acuerdo con la norma NTC 5324 (2004); posteriormente se ensayaron a compresión con el templete de la figura 2a.



Figura 1. Compactación de suelo para elaboración de probetas cúbicas de 40 mm de lado y ensayos:
 a) molde metálico; b) proceso de compactación con maza tipo Army; c) templete para el ensayo a compresión; b) ensayo de inmersión en agua

La caracterización termogravimétrica se llevó a cabo por medio de una termobalanza Mettler-Toledo 850, usando crisoles de aluminio sellados provistos de tapas con micro-orificio. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min, con un flujo de aire seco de 75 mL/min. El microscopio óptico empleado fue Leica S8 APO, con una cámara digital Leica DFC 420. El estudio microscópico se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) ZEISS Supra 55. Las muestras se cubrieron con carbon, se usó una tensión de 2 kV. Para los ensayos de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX) su usó una tensión extra de 15 kV, a una distancia de trabajo de 6–8 mm).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este estudio, en primer lugar, se llevó a cabo una caracterización de la biomasa a nivel morfológico. Posteriormente se caracterizaron las cenizas de biomasa OBA y ABA por medio de MEB/EDS, identificando la morfología de las partículas y su composición química. En tercer lugar, se estudió la dosificación de agua para la obtención del suelo compactado de densidad seca máxima y su humedad óptima. Finalmente, se estudió las prestaciones de los suelos compactados a través de ensayos sobre probetas cúbicas: resistencia a compresión, absorción por capilaridad y estabilidad bajo agua.

4.1 Biomasa: hueso de oliva (OS) y cáscara de almendra (AS)

El hueso de oliva se corresponde con el endocarpo (parte interna del fruto) que contiene en su interior la semilla. En la extracción el aceite de oliva, los frutos se trituran y, por tanto, el hueso queda quebrado en varias partes. En la figura 2a se muestra estos trozos a los que se les ha retirado la pulpa adherida (exocarpo más mesocarpo) y en la figura 2b aparece la estructura interna observada por FESEM. En cuanto a la almendra, la parte carnosa del fruto

(colfa: exocarpo y mesocarpo) se va secando a medida que madura, despegándose de la cáscara y retirada de la misma cuando se cosecha. En ambos casos, el endocarpo es duro y leñoso, y está compuesto por esclereidas (tipo de tejido esclerenquimático), dispuestas en forma muy compacta. Las esclereidas, también conocidas como células pétreas, presentan paredes engrosadas, duras y lignificadas, que en la madurez carecen de protoplasma vivo.

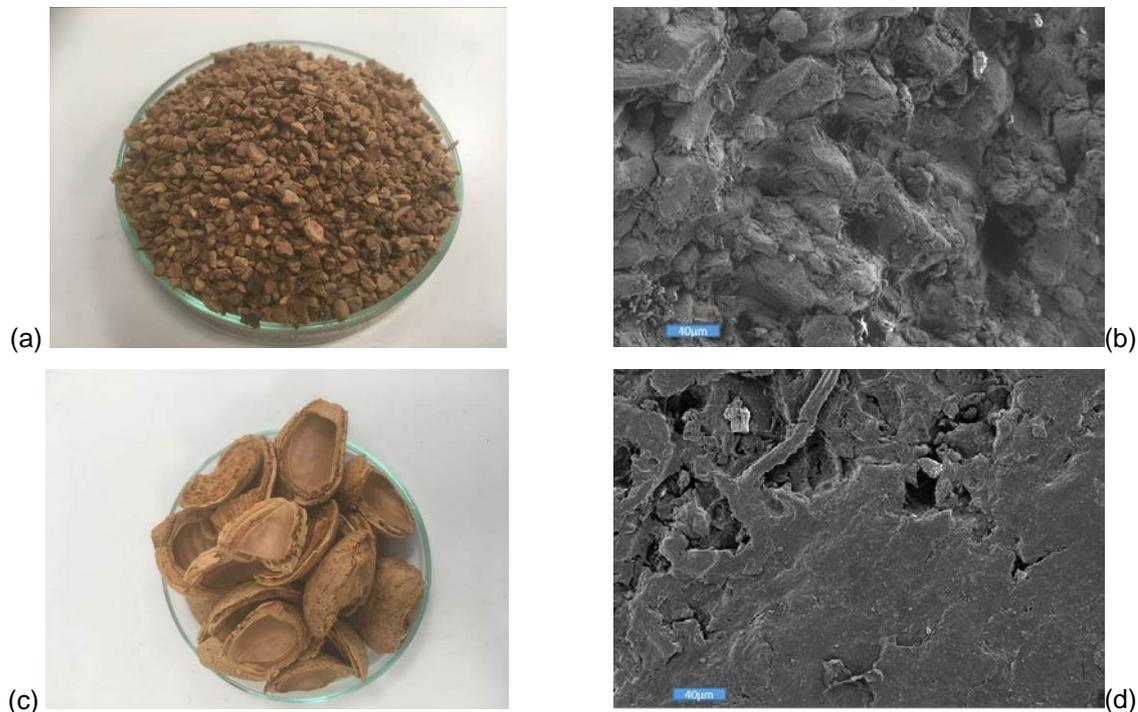
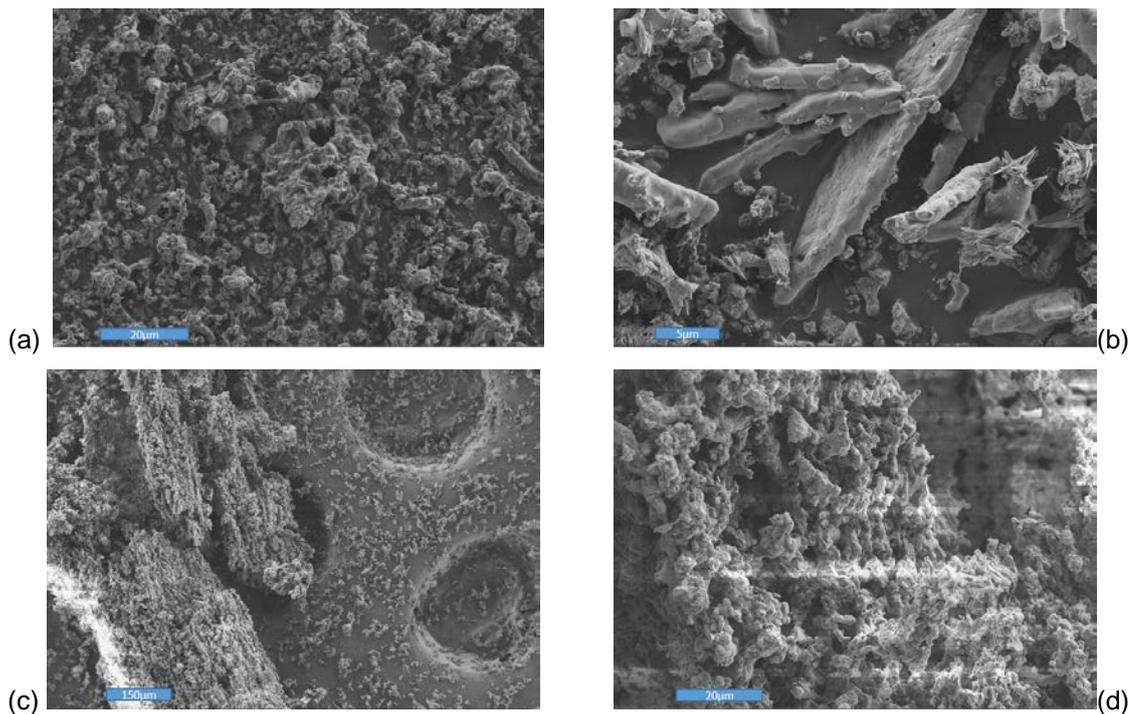
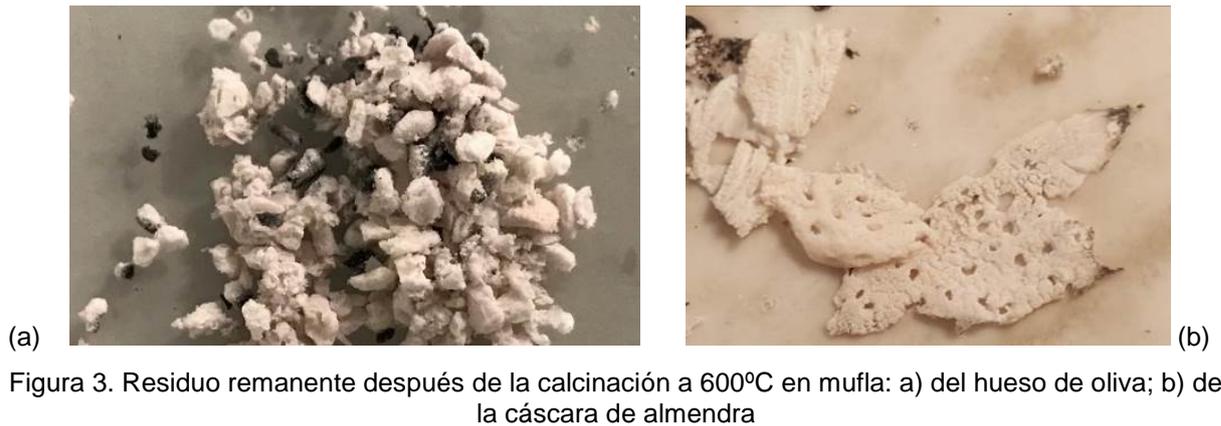


Figura 2. Imágenes de la biomasa: a) trozos de hueso de oliva (OS); b) micrografía de OS (x300); c) la cáscara de almendra (AS); b) micrografía de AS (x300)

4.2 Cenizas de biomasa obtenidas en mufla: ceniza de hueso de oliva y ceniza de cáscara de almendra.

Con la combustión de la biomasa (llevada a cabo en una mufla a 500°C durante 3 horas) se elimina la mayor parte del material orgánico, quedando un residuo inorgánico: el contenido en cenizas del hueso de oliva fue de 0,77% mientras que para la cáscara de almendra fue de 1,63%. En ambos casos, el residuo es de color blanquecino, lo que sugiere la baja cantidad de hierro y de inquemados (figura 3). En las figuras 4a y 4b se muestra micrografías FESEM del aspecto de las cenizas del hueso de oliva después de la calcinación a 500°C. Se puede observar que las partículas son irregulares (figura 4a) y que en algunos casos dichas partículas aparecen con superficies lisas (figura 4b). El análisis químico por EDX, mostró que las partículas eran ricas en potasio. Su composición (en forma de óxidos) se lista en la tabla 1. Los componentes mayoritarios son el potasio ($K_2O = 62,67\%$) y el calcio ($CaO = 14,73\%$). El resto de elementos están presentes en porcentajes mucho menores. Ello indica la elevada alcalinidad de estas cenizas, las cuales cumplen con el requisito para poder ser usadas en activación alcalina.

En las figuras 4c y 4d se muestra micrografías FESEM del aspecto de las cenizas cáscara de almendra después de la calcinación a 500°C. Se puede observar que las partículas son, también, irregulares (figura 4c). En este caso, se ha mantenido el esqueleto inorgánico de la biomasa y se puede observar que las partículas resultantes están conectadas unas con otras (figura 4d). El análisis químico por EDX, mostró que las partículas eran ricas en potasio y calcio. Su composición (en forma de óxidos) se lista en la tabla 1. Los componentes mayoritarios son el potasio ($K_2O = 39,58\%$) y el calcio ($CaO = 42,60\%$). El resto de elementos están presentes en porcentajes mucho menores, aunque existe una proporción significativa de magnesio ($MgO = 7,62\%$). Todo ello confirma su aplicabilidad en cementos de activación alcalina.



4.3 Cenizas de biomasa industriales: ceniza de hueso de oliva y ceniza de cáscara de almendra (ABA).

Los ensayos de estabilización de suelos se han llevado a cabo usando cenizas de procedencia industrial. En ambos casos, la biomasa se usó para la generación de energía térmica para procesos de calentamiento de instalaciones y secado. Las cenizas de hueso de oliva (OBA) fueron recogidas en el fondo de una caldera alimentada con hueso de oliva sin pulpa. El material presentó una granulometría gruesa, con partículas mayores a 1 mm. La molienda de las mismas fue necesaria para su aplicación en estabilización de suelos. En la figura 5 se muestra algunas micrografías FESEM del material una vez molido. Son partículas muy irregulares, con textura muy rugosa.

Tabla 1. Composición química (EDX) de las cenizas calcinadas en mufla (500°C, 3 horas).

Composición química	Hueso de oliva calcinado		Cáscara de almendra calcinada	
	Media	Desv. Est	Media	Desv. Est
Óxido				
Na ₂ O	4,52	1,84	1,89	0,65
MgO	3,29	0,68	7,62	1,61
Al ₂ O ₃	0,65	0,20	0,21	0,36
SiO ₂	2,01	1,35	2,00	1,21
P ₂ O ₅	5,23	1,04	2,58	0,19
SO ₃	3,77	1,05	2,17	0,16
Cl	0,32	0,37	0,29	0,25
K ₂ O	62,67	4,50	39,58	1,73
CaO	14,73	1,76	42,60	2,50
FeO	0,64	0,56	0,00	0,00

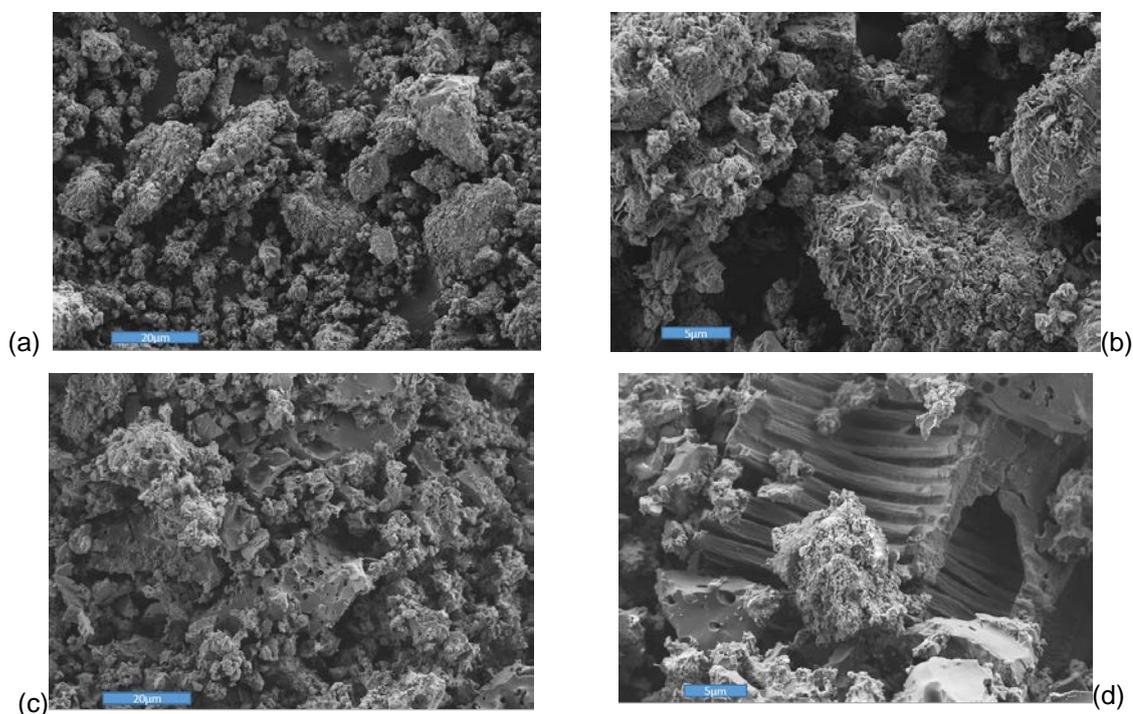


Figura 5. Micrografías FESEM: a) vista general de OBA molida (x1000); b) detalle de partícula (x3000); c) vista general de ABA molida (x1000); d) detalle de partícula de quemado (x3000)

La caracterización química por EDX se lista en la tabla 2. OBA tiene una pérdida al fuego del 14% (600°C, 3 horas), lo que significa que la combustión del hueso no fue completa y que permanecen en la ceniza fracciones de materia orgánica o de carbón derivado de la misma. En este caso, los elementos mayoritarios son potasio y calcio ($K_2O = 45,72\%$; $CaO = 32,74\%$). Como se puede observar al comparar estos datos con los listados en la tabla 1, existe una diferencia muy importante en el contenido en calcio. En el caso de OBA, se observa un porcentaje mucho más elevado: ello significa que es posible que exista una contaminación de la ceniza (por ejemplo, con caliza).

Tabla 2. Composición química (EDX) de las cenizas industriales

Composición química	Ceniza de hueso de oliva (OBA)		Ceniza de cáscara de almendra (ABA)	
	Media	Desv. Est	Media	Desv. Est
Óxido				
Na ₂ O	1,07	0,08	0,00	0,00
MgO	7,19	1,25	3,99	1,31
Al ₂ O ₃	1,02	0,32	0,72	0,69
SiO ₂	4,05	1,04	1,47	0,24
P ₂ O ₅	3,24	0,52	3,70	0,45
SO ₃	1,66	0,20	1,62	0,14
Cl	0,82	0,28	0,00	0,00
K ₂ O	45,72	1,51	68,61	1,28
CaO	32,74	4,73	19,90	1,64
FeO	2,50	0,44	0,00	0,00

La ABA fue recogida en el fondo de una caldera que usaba la cáscara como combustible con objeto de general calor para el secado de la almendra. El material presentaba una finura no adecuada, por lo que se sometió a molienda. En la figura 5 se muestra algunas micrografías FESEM del material una vez molido. Se observan dos tipos de partículas: unas de tipo irregular con textura porosa, y otras más compactas (figura 5d).

La caracterización química por EDX se lista en la tabla 2. La ABA tiene una pérdida al fuego del 44% (600°C, 3 horas), lo que significa que la combustión de la biomasa fue claramente incompleta. En la figura 5c se observan precisamente las partículas de material inquemado, partículas compactas y lisas. En este caso, los elementos mayoritarios son, de nuevo, potasio y calcio (K₂O = 68.61%; CaO = 19.90%). Como se puede observar al comparar estos datos con los listados en la tabla 1, existe una diferencia muy importante en el contenido en calcio. En el caso de OBA, se observa un porcentaje mucho menor, lo cual sugiere que se puede encontrar composiciones variables en función del origen de la biomasa.

4.4 Dosificación de los suelos estabilizados

La proporción suelo/escoria/ceniza es 1:0,1:0,04. La cantidad de agua se determinó a través del ensayo miniproctor, que permitió calcular la humedad óptima de la mezcla a través de las medidas de la densidad del material compactado. En la figura 6a se muestra la curva correspondiente para el suelo con OBA. En la figura 6b se presenta la curva para el suelo con ABA. En ambos casos, se concluye que la cantidad de agua a añadir está alrededor del 8 % de la masa sólida de la mezcla.

4.5 Propiedades de los suelos estabilizados

Las probetas cúbicas se ensayaron a compresión a los 9 y 30 días de edad (curado a 20-23°C, los primeros 7 o 28 días en bolsa sellada y dos días adicionales en el ambiente de laboratorio). Las probetas se almacenaron durante el curado en bolsa plástica cerrada, con el objeto de mantener el agua dosificada y favorecer la reacción entre la escoria y la ceniza correspondiente (activación alcalina). Se ha realizado un ensayo de tierra compactada sin estabilizante y el resultado es de 3 MPa (28 días de curado) a modo de comparación.

A los 9 días de curado, el suelo estabilizado alcanza valores en el intervalo 8-12 MPa. Existe una diferencia significativa entre las probetas con OBA y con ABA. En el primer caso, la resistencia a los 9 días alcanza los 12 MPa, mientras que para las probetas con ABA es de 8 MPa: esa diferencia se atribuye a la elevada cantidad de material inquemado que contiene ABA (44%) que lógicamente no es reactivo, dado que es materia orgánica. En ese sentido, la menor proporción de álcalis en la ceniza ABA hace que la reacción con la escoria sea más lenta si se compara con OBA. A mayor plazo de curado si ver que las resistencias

entre ambos suelos estabilizados se igualan, alcanzando el rango de 17-19 MPa. Es evidente que, durante la prolongación del curado, las reacciones de hidratación han proseguido de forma importante, de manera que los hidratos generados en la activación alcalina de la escoria han unido las partículas de suelo de forma más intensa. Estos resultados se han comparado con suelo estabilizado con 10% de cemento Portland (CEM I-52,5R) y se observa que son algo menores: para el cemento, las resistencias a compresión a 7 y 28 días fueron de 14 y 24 MPa respectivamente. Es evidente que el desarrollo de resistencias fue algo menor para los suelos con cemento de activación alcalina (escoria+ceniza), aunque la progresión de la resistencia con el tiempo hace pensar que, a tiempos más largos de curado, se puede alcanzar resistencias que superen los 20 MPa.

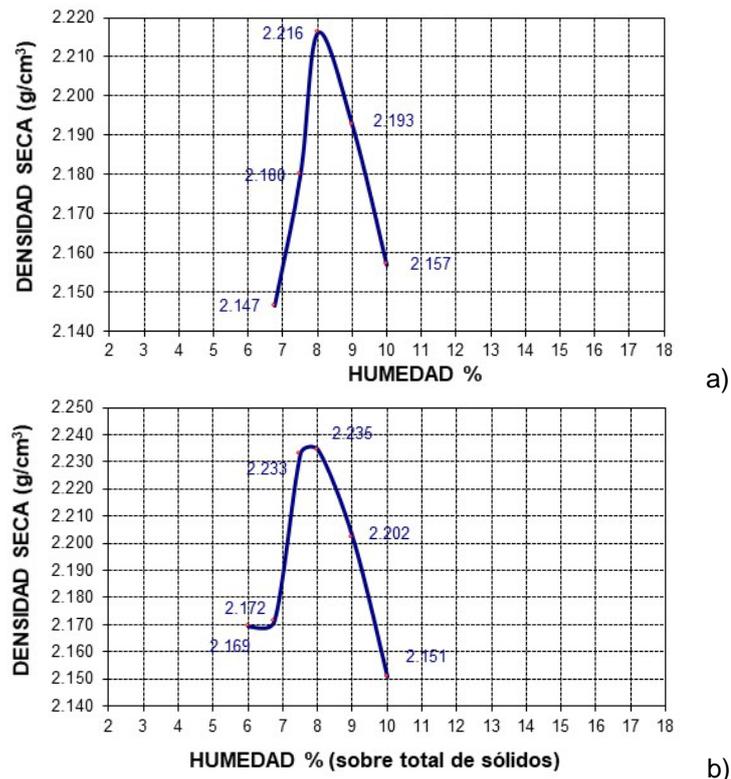


Figura 6. Curvas de densidad seca frente a la humedad de la mezcla preparada con suelo/escoria/ceniza: a) OBA; b) ABA

El ensayo de absorción y el ensayo de resistencia al agua se llevaron a cabo con las probetas secas al ambiente. La absorción por capilaridad, a los 10 minutos, dio como resultado un incremento de masa de 1,71% para OBA y 1,97% para ABA y los coeficientes de absorción fueron de 62 y $72 \text{ g/m}^2 \times \text{s}^{1/2}$, respectivamente.

Las probetas sumergidas durante 2 horas en agua incrementaron su masa en 5,79% y 6,01% para los suelos con OBA y ABA, respectivamente. Su resistencia mecánica fue de 12,4 MPa para OBA y 11,9 MPa para ABA. Comparado con los materiales curados a 30 días, se ha producido solamente un 33% de reducción para OBA y 30% para ABA. Estos resultados muestran la efectiva estabilización del suelo con el uso de estos cementos de activación alcalina, y que los hidratos que cementan las partículas de suelo son muy estables en ambiente húmedo.

4.6 Microestructura de los suelos estabilizados

Los suelos estabilizados se han caracterizado por medio de termogravimetría (TG) y de microscopía electrónica (FESEM). La figura 7 muestra las curvas termogravimétricas de los suelos estabilizados a 30 días. Se puede observar que las pérdidas totales en el intervalo 35-600°C son muy similares para ambas muestras: 3,73% para OBA y 3,92% para ABA.

Además, se puede observar una pérdida continua a lo largo de todo el intervalo de calentamiento, pero en especial en el intervalo 100-250°C, que es la zona típica de temperaturas de descomposición del gel generado en la activación alcalina de la escoria. Concretamente, las pérdidas de masa en ese intervalo son 1,43% y 1,59% para OBA y ABA respectivamente.

Las micrografías FESEM se muestran en la figura 8. En el suelo estabilizado con OBA, se observa que una gran parte de las partículas de árido están recubiertas por productos de hidratación procedentes de la activación alcalina de la escoria. Estos geles están formados por aglomerados de partículas submicrométricas (figura 8b). El análisis químico de estos hidratos (determinado por EDX) revela una composición compleja: se detectan cantidades significativas de: a) aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 12\%$) y silicio ($\text{SiO}_2 = 25\%$) procedentes de la escoria; b) calcio ($\text{CaO} = 41\%$) procedente del árido, de la escoria y de la ceniza; c) magnesio ($\text{MgO} = 14\%$) procedente del árido; d) potasio ($\text{K}_2\text{O} = 6\%$) procedente de la ceniza. Se trata probablemente de geles de tipo C-A-S-H, que son los típicos productos de la activación de la escoria, que contienen grandes proporciones de calcio, aluminio y silicio. En estos geles, hay una sustitución del calcio por potasio y magnesio, de modo que serían geles del tipo C(K,M)-A-S-H. Es evidente que la ceniza OBA, rica en potasio, interviene en la activación de la escoria y deja la presencia de potasio en los geles producidos.

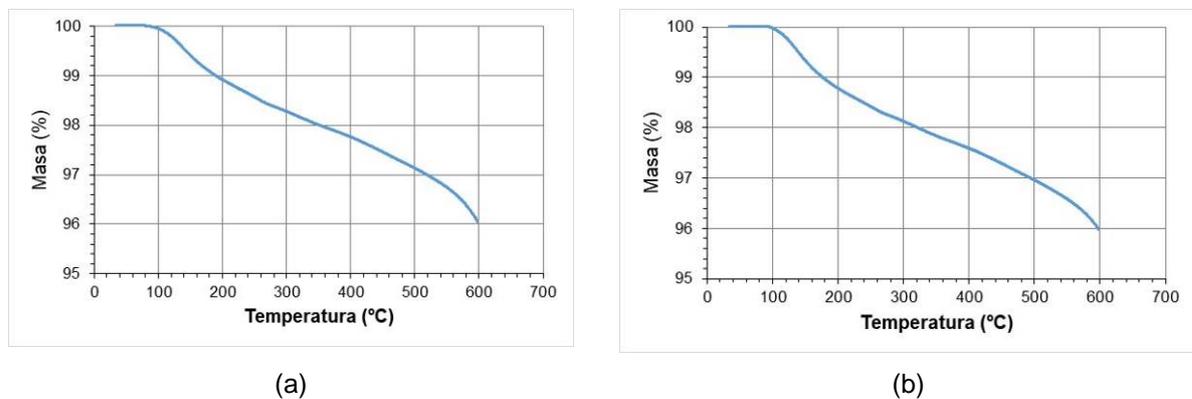


Figura 7. Curvas termogravimétricas (TG) de los suelos estabilizados a los 30 días de curado: a) ceniza OBA; b) ceniza ABA

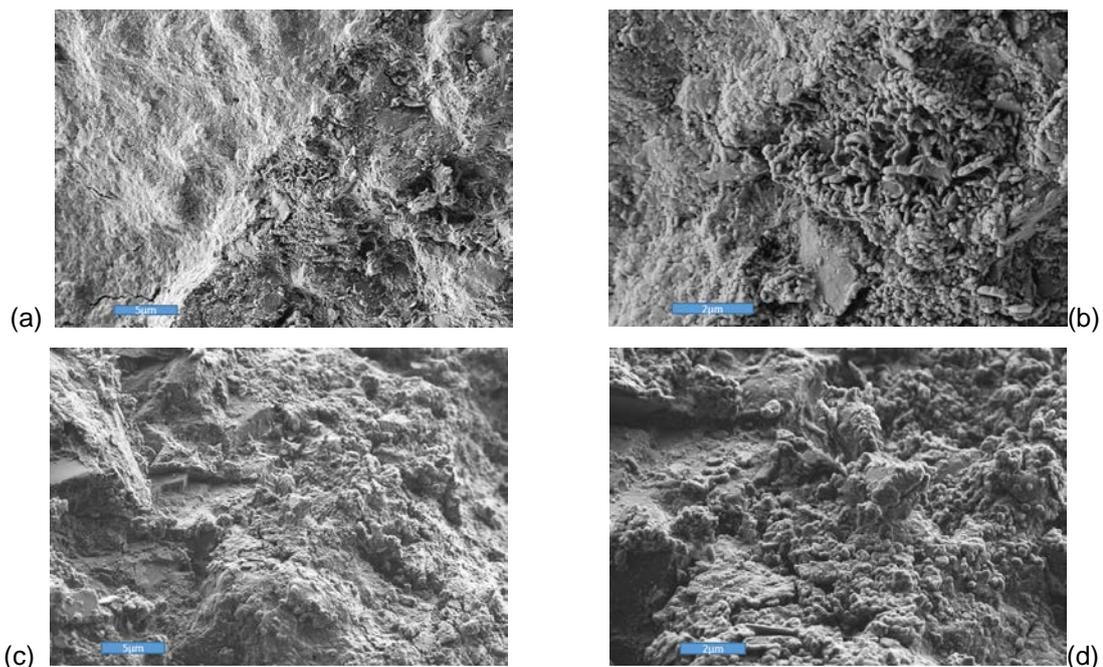


Figura 8. Micrografías FESEM del suelo estabilizado con: a) escoria/OBA (x3000); b) detalle de los hidratos (x10000); c) suelo estabilizado con escoria/ABA (x3000); b) detalle de los hidratos (x8000)

En el caso del suelo estabilizado con ABA, se observa la presencia de partículas de árido o de inquemados que no están recubiertas con productos de hidratación (figura 8c), lo cual está de acuerdo con la menor reactividad de la ceniza. En la figura 8d se observa que los hidratos también están formados por aglomeración de partículas submicrométricas. En cuanto a la composición química de los hidratos, se debe destacar que es muy similar a la encontrada en el suelo con OBA.

5 CONCLUSIONES

Se ha logrado exitosamente la estabilización de suelo dolomítico, mediante la activación alcalina de escoria de alto horno con cenizas de biomasa ricas en álcalis. La ceniza de hueso de oliva (OBA) y la ceniza de cáscara de almendra (ABA), obtenidas por calcinación o combustión de la biomasa correspondiente, poseen contenidos importantes de calcio y potasio, que pueden llegar a superar el 75% del total del material inorgánico. Esta alcalinidad permite activar la escoria, formando hidratos del tipo C-A-S-H que contienen cierta proporción de magnesio (procedente del árido y la escoria) y de potasio (procedente de la ceniza): los hidratos C(K,M)-A-S-H. Estos productos de reacción consolidan el suelo a través de agrupaciones de submicropartículas que unen las partículas de mayor tamaño, dando lugar a materiales estables. Es posible obtener suelos estabilizados con resistencias a compresión entre 15 y 20 MPa a 30 días de curado. Estos suelos tienen un buen comportamiento frente a la absorción y una excelente resistencia frente a la inmersión en agua.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM STP479 (1970). Special procedures for testing soil and rock for engineering purposes. USA: ASTM International
- Ban, Ch.; Ken, P. W.; Ramli, M (2017). Mechanical and durability performance of novel self-activating geopolymer mortars. *Procedia Engineering* 171, 564-571. doi:10.1016/j.proeng.2017.01.374
- Basha E. A.; Hashim, R.; Mahmud, H. B.; Muntohar, A. S. (2005). Stabilization of residual soil with rice husk ash and cement. *Construction and Building Materials* 19, 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.08.001>.
- Font, A.; Soriano, L.; Moraes, J. C. B.; Tashima, M. M.; Monzó, J.; Borrachero, M. V.; Payá, J. (2017). A 100% waste-based alkali-activated material by using olive-stone biomass ash (OBA) and blast furnace slag (BFS). *Materials Letters* 203, 46-49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.129>
- Hasan, H.; Dang, L.; Khabbaz, H.; Fatahi, B.; Terzaghi, S. (2016). Remediation of expansive soils using agricultural waste bagasse ash. *Procedia Engineering*, 143, 1368-1375. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.161>
- Mellado, A.; Catalán C.; Bouzón, N.; Borrachero, M. V.; Monzó, J. M.; Payá, J. (2014). Carbon footprint of geopolymeric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. *RSC Advances*, 4, 23846-23852. doi:10.1039/C4RA03375B
- Moraes, J.C.B.; Font, A.; Soriano, L.; Akasaki, J.L.; Tashima, M.M.; Monzó, J.; Borrachero, M.V.; Payá, J. (2018). New use of sugar cane straw ash in alkali-activated materials: A silica source for the preparation of the alkaline activator. *Construction and Building Materials* 171, 611-621. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.230>
- NTC 5324 (2004). Bloques de suelo cemento para muros y divisiones. Definiciones, especificaciones, métodos de ensayo, condiciones de entrega (traducción de la norma francesa XP P 13-901 del año 2001). Colombia: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación
- Payá, J.; Agrela, F.; Rosales, J.; Martín Morales M.; Borrachero, M. V. (2019). Application of alkali-activated industrial waste. In: J. de Brito and F. Agrela. *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*. Woodhead Publishing (Duxford, United Kingdom).
- Peys, A.; Rahier, H.; Pontikes, Y. (2016). Potassium-rich biomass ashes as activators in me-takaolin-based inorganic polymers. *Applied Clay Science* 119, 401-409. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.003>

Pinheiro, S. M. M.; Font, A.; Soriano, L.; Tashima, M. M.; Monzó, J.; Borrachero, M. V.; Payá, J. (2018). Olive-stone biomass ash (OBA): An alternative alkaline source for the blast furnace slag activation. *Construction and Building Materials* 178, 327-338. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.157>.

Pradhan, P; Mahajani, S.M.; Arora, A. (2018). Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review. *Fuel Processing Technology* 181, 215-232. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.021>.

Rahgozar, M. A.; Saberian, M.; Li, J. (2018). Soil stabilization with non-conventional eco-friendly agricultural waste materials: An experimental study. *Transportation Geotechnics* 14, 52-60. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2017.09.004>

Robbie M. A (2018). Global CO₂ emissions from cement production. *Earth Syst. Sci. Data*, 10, 195–217. <https://doi.org/10.5194/essd-10-195-2018>

Roselló, J.; Soriano, L.; M Santamarina, M.P.; Akasaki, J.L.; Monzó, J.; Payá, J. (2017). Rice straw ash: A potential pozzolanic supplementary material for cementing systems. *Industrial Crops and Products* 103, 39-50. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.030>

Roselló, J.; Soriano, L.; Santamarina, M. P.; Akasaki, J. L.; Melges, J. L. P.; Payá, J. (2015). Microscopy Characterization of Silica-Rich Agrowastes to be used in Cement Binders: Bamboo and Sugarcane Leaves. *Microscopy Microanalysis* 21, 1314–1326. doi:10.1017/S1431927615015019

Tchakouté, H. K.; Rüscher, C. H.; Hinsch, M.; Djobo, N. Y.; Kamseu, E.; Leonelli, C. (2017). Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement. *Chemie der Erde - Geochemistry* 77, 257-266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2017.04.003>

UNE 103 501 (1994). Geotecnia: ensayo de compactación Proctor modificado. España: Asociación Española de Normalización y Certificación

UNE 41410 (2008). Bloques de tierra comprimida para muros y tabiques. Definiciones, especificaciones y métodos de ensayo. España: Asociación Española de Normalización y Certificación

UNE-EN 196-1 (2018). Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias. España: Asociación Española de Normalización y Certificación

Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, 913–933. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las empresas PAVASAL, Cementval, Borges Agricultural & Industrial Nuts (BAIN), Almazara Candela, SAHUCO Aceites S.L. por el suministro de las muestras de biomasa y de cenizas y de otros materiales para la preparación de los suelos estabilizados. Agradecer también al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.

NOTA DE EDITORES

Siglas de materiales estudiados		Siglas citadas en la introducción	
AAC	cementos de activación alcalina	OPC	cemento Portland
ESC	escoria de alto horno	HL	cal hidratada
AS	cáscara de almendra	SCBA	ceniza de bagazo de caña de azúcar
OS	hueso de oliva	SCSA	ceniza de hoja de caña de azúcar
OBA	ceniza de hueso de oliva	RHA	ceniza de cáscara de arroz
ABA	ceniza de cáscara de almendra	RLA	ceniza de hoja de arroz
		BLA	ceniza de hoja de bambú

AUTORES

Jordi Payá, doctor en ciencias químicas por la Universitat de València; Catedrático de Universidad de la Universitat Politècnica de València; miembro del grupo de investigación en química de los materiales de construcción (GIQUIMA); autor de más de 150 publicaciones JCR y de más de 250 comunicaciones a congresos científicos.

José María Monzó Balbuena, licenciado en químicas (1985) y doctor en químicas (1990) por la Universitat de Valencia. Es autor de más de 90 publicaciones en revistas indexadas en el Journal Citation Reports y de más de 100 comunicaciones en congresos nacionales e internacionales. Tiene un índice h de 23. Ha dirigido 7 tesis doctorales. Es coautor de una patente. Es catedrático del departamento de Ingeniería de la Construcción de la Universitat Politècnica de Valencia y miembro del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón.

Josefa Roselló Caselles, doctora en ciencias biológicas por la Universitat Politècnica de València; técnico superior de laboratorio del Departamento de Ecosistemas Agroforestales; colaboradora del grupo de investigación en química de los materiales de construcción (GIQUIMA); autora de 13 publicaciones JCR y de más de 65 comunicaciones a congresos científicos.

M^a Victoria Borrachero, doctora en ciencias químicas por la Universidad de Murcia; catedrática de universidad de la Universitat Politècnica de València; miembro del grupo de investigación en química de los materiales de construcción (GIQUIMA); autora de más de 100 publicaciones JCR y de más de 150 comunicaciones a congresos científicos.

Alba Font, máster en ingeniería del hormigón e ingeniera técnica de obras públicas por la Universitat Politècnica de València (UPV); técnico medio del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón; estudiante de doctorado; miembro del grupo de investigación en química de los materiales de construcción (GIQUIMA); autora de 6 publicaciones JCR y 7 comunicaciones a congresos científicos.

Lourdes Soriano, doctora en ciencias químicas por la Universitat Politècnica de València, técnico medio del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, miembro del grupo de investigación en química de los materiales de construcción (GIQUIMA), autora de más de 60 publicaciones JCR y de más de 60 comunicaciones a congresos científicos.