



**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO
MEDIOAMBIENTAL DE CEMENTOS ACTIVADOS
ALCALINAMENTE MEDIANTE LIXIVIACIÓN Y
BIOENSAYOS**

(Environmental performance analysis of alkaline activated cements using leaching test and bioassays)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Rodrigo Gutiérrez Cueto

Septiembre 2020

TÍTULO	ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO MEDIOAMBIENTAL DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE MEDIANTE LIXIVIACIÓN Y BIOENSAYOS		
AUTOR	Rodrigo Gutiérrez Cueto		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Eva Cifrián Bemposta / Jorge Santos Terán		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	21/09/2020

PLABRAS CLAVE

Material de construcción, material activado alcalinamente, geopolímero, impacto medioambiental, ensayo de lixiviación, ensayo de ecotoxicidad, embriogénesis, erizo de mar, metales pesados.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los grandes retos de la industria de la construcción se centra en el estudio de nuevos materiales activados alcalinamente que pueden plantearse como posible sustituto del cemento, debido a sus altas emisiones de gases contaminantes y el gasto energético que conlleva su fabricación.

Los materiales activados alcalinamente que se estudian como material de construcción se obtienen a partir de residuos de otras industrias. El uso de estos residuos es nocivo para el medioambiente ya que generalmente los residuos están compuestos de elementos contaminantes. Por ello, se pretende evaluar el posible impacto como material de construcción en medio marino ensayando, tanto las materias primas como los productos activados alcalinamente generados a partir de las mismas mediante una batería de pruebas que combina ensayos de lixiviación para analizar químicamente los contaminantes presentes en los lixiviados, con bioensayos, que pretenden evaluar el posible impacto sobre el desarrollo embrionario del erizo de mar característico del medio marino, empleando el erizo de mar *Paracentrotus Lividus*.

RESULTADOS

Se analiza la peligrosidad de los materiales estudiados realizando una búsqueda bibliográfica sobre el comportamiento de lixiviación de metales pesados y movilidad de contaminantes en los materiales ensayados. De esta revisión cabe destacar que se trata de un tema relativamente novedoso en el que se carece de suficiente información en cuanto a la evaluación medioambiental del empleo de estos materiales. Esto implica no poder realizar una comparación entre la información revisada y los resultados obtenidos en el laboratorio. Los resultados bibliográficos más destacables muestran que aunque existen elementos contaminantes en los lixiviados como V, Co, Pb, o Cd, que presentan

mayor movilidad que otros, las concentraciones de los mismos generalmente se encuentran por debajo del límite de no peligrosidad de la Directiva 1999/31/CEE lo que simula un ambiente marino no contaminado, pero cuyo empleo puede afectar de manera negativa en el entorno estudiado.

Se han realizado ensayos de lixiviación para los diferentes productos y materias primas empleadas, tanto con agua desionizada como lixiviante como agua de mar, en este caso tan solo para los productos. Los valores de pH y conductividades muestran que la lixiviación es especialmente importante en el caso de las materias primas formadas por cenizas, y para el cemento; en el caso de los productos muestran mayor conductividad los materiales activados alcalinamente frente a los materiales de referencia con base cemento.

En ensayo de embriogénesis necesitó de unos estudios previos para optimizar las condiciones del proceso. Se determinó que tipo de agua de mar utilizada, como el método de filtrado son dos variables clave. Los resultados obtenidos muestran mucho mejor desarrollo para los embriones de erizo de mar expuestos al agua de La Maruca que al agua del Museo Marítimo. Esta diferencia puede venir motivada por la diferencia del agua en cuanto a contaminación, salinidad y microorganismos o por el tratamiento sufrido. El filtrado resulta afectar significativamente al desarrollo de los erizos de mar. Por otro lado, tanto la cantidad de formol, como la población, tienen un menor impacto en este desarrollo.

En cuanto al estudio de la embriogénesis del erizo de mar en materiales alcalinos, se concluye que el comportamiento es similar al de otros materiales de construcción mostrando una fuerte tendencia a alterar el normal desarrollo de los embriones a altas concentraciones de lixiviado, siendo GG el producto menos contaminante y, CS y GS los más contaminantes. Estos productos CS y GS están compuestos principalmente por arena caliza y conchas marinas, lo que puede implicar su potencial efecto nocivo durante el desarrollo de estos seres vivos. Cabe destacar el posible efecto del tipo de Formol empleado sobre la conservación de los exoesqueletos de los embriones desarrollados en las muestras, determinando el efecto toxicológico (malformaciones y aniquilación) de los lixiviados de los diferentes materiales de construcción.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante la batería de ensayos empleados en esta evaluación de impacto ambiental señalan el potencial efecto tóxico que implica el empleo de estos nuevos materiales activados alcalinamente en medios marinos, lo que requiere de estudios e investigaciones futuras que se centren en el posible efecto medioambiental durante el empleo de estos productos como materiales de construcción alternativos al cemento.

BIBLIOGRAFÍA

UNE EN-12457-2. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 2: Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño).

Garmendia, Joxe Mikel. Menchaca, I., Belunce, M. J., & Revilla, M. (2009). Protocolo del test de toxicidad de sedimentos marinos con larvas del erizo de mar. *Revista de Investigación Marina*, 11 (January).

Carballeira, C., Ramos-Gómez, J., Martín-Díaz, L., & DelValls, T. A. (2012). Identification of specific malformations of sea urchin larvae for toxicity assessment: Application to marine pisciculture effluents. *Marine Environmental Research*, 77, 12–22.

TÍTULO	ENVIRONMENTAL PERFORMANCE ANALYSIS OF ALKALINE ACTIVATED CEMENTS USING LEACHING TEST AND BIOASSAYS		
AUTOR	Rodrigo Gutiérrez Cueto		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Eva Cifrián Bemposta / Jorge Santos Terán		
TITULACIÓN	<i>Chemical Engineering Degree</i>	FECHA	21/09/2020

KEYWORDS

Building material, alkaline activated materials/ceements , geopolymers, environmental impact, leaching test, ecotoxicity test, embryogenesis, sea urchin, heavy metals.

SCOPE

One of the biggest challenges of the building industry is focused on the study of new alkaline-activated materials that can be considered as a possible substitute for cement, due to their high emissions of polluting gases and the energy expenditure involved in their manufacture.

The alkaline activated materials that are studied as building material are obtained from waste from other industries. The use of these wastes is harmful to the environment since generally the waste is composed of polluting elements. For this reason, it is intended to evaluate the possible impact as a building material in the marine environment by testing both the raw materials and the alkaline activated products generated from them through a battery of tests that combines leaching tests to chemically analyze the contaminants present in the leachates, with bioassays, which aim to evaluate the possible impact on the embryonic development of the sea urchin characteristic of the marine environment, using the sea urchin *Paracentrotus Lividus*.

RESULTS

The dangerousness of the studied materials is analyzed by conducting a bibliographic search on the leaching behavior of heavy metals and the mobility of contaminants in the tested materials. From this review, it should be noted that it is a relatively new subject in which there is insufficient information regarding the environmental evaluation of the use of these materials. This implies not being able to make a comparison between the information reviewed and the results obtained in the laboratory.

Leaching tests have been carried out for the different products and raw materials used, both with deionized water and leachate such as seawater, in this case only for the products. The pH and conductivity values show that leaching is especially important in the case of raw materials formed by ash, and for cement; in the case of products, alkaline activated materials show higher conductivity compared to cement-based reference materials.

In the embryogenesis test, he needed some previous studies to optimize the process conditions. It was determined what type of seawater used, as the filtering method are two key variables. The results obtained show much better development for the sea urchin embryos exposed to the water of La Maruca than to the water of the Maritime Museum. This difference can be motivated by the difference of the water in terms of contamination, salinity and microorganisms or by the treatment undergone. Filtering turns out to significantly affect the development of sea urchins. On the other hand, both the amount of formaldehyde and the population have a lesser impact on this development.

Regarding the study of sea urchin embryogenesis in alkaline materials, it is concluded that the behavior is similar to that of other construction materials showing a strong tendency to alter the normal development of embryos at high concentrations of leachate, with GG being the product least polluting and CS and GS the most polluting. These CS and GS products are mainly composed of limestone sand and seashells, which may imply their potential harmful effect during the development of these living beings. It is worth highlighting the possible effect of the type of Formol used on the conservation of the exoskeletons of the embryos developed in the samples, determining the toxicological effect (malformations and annihilation) of the leachates of the different building materials.

CONCLUSIONS

The results obtained during the battery of tests used in this environmental impact assessment indicate the potential toxic effect implied by the use of these new alkaline-activated materials in marine environments, which requires future studies and research that focus on the possible environmental effect. during the use of these products as alternative building materials to cement.

REFERENCES

- UNE EN-12457-2. Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
- Garmendia, Joxe Mikel. Menchaca, I., Belunce, M. J., & Revilla, M. (2009). Protocolo del test de toxicidad de sedimentos marinos con larvas del erizo de mar. *Revista de Investigación Marina*, 11 (January).
- Carballeira, C., Ramos-Gómez, J., Martín-Díaz, L., & DelValls, T. A. (2012). Identification of specific malformations of sea urchin larvae for toxicity assessment: Application to marine pisciculture effluents. *Marine Environmental Research*, 77, 12–22.

ÍNDICE

Graduado/a en Ingeniería Química	0
1. Introducción.....	- 5 -
1.1. Contextualización.....	- 5 -
1.2. Proceso de activación alcalina	- 6 -
1.3. Implicaciones medioambientales de los cementos activados alcalinamente.....	- 9 -
2 Objetivos	- 11 -
3 Materiales y métodos	- 12 -
3.1 Materias primas y productos.....	- 12 -
3.2 Revisión bibliográfica	- 18 -
3.3 Caracterización de residuos.....	- 20 -
3.4 Ensayo de lixiviación UNE EN-12457-2	- 21 -
3.5 Preparación de muestras para los ensayos de ecotoxicidad.....	- 23 -
3.6 Ensayo de ecotoxicidad de embriogénesis del erizo de mar	- 24 -
3.7 Tratamiento de datos del Ensayo de ecotoxicidad	- 30 -
4. Resultados	- 31 -
4.1 Revisión bibliográfica	- 31 -
4.2 Caracterización de materias primas y productos.....	- 32 -
4.3 Ensayo de lixiviación UNE EN-12457-2	- 33 -
4.4 Estudios previos para la aplicación del ensayo de embriogénesis	- 36 -
4.5 Ensayo de ecotoxicidad de embriogénesis del erizo de mar	- 40 -
5. Conclusiones	- 43 -
6. Referencias	- 45 -
7. Anexo	- 1 -

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales de construcción utilizados y sus componentes	- 18 -
Tabla 2. Relación de volumen de lixiviado (mL) y volumen de agua de mar filtrada (mL) para embriogénesis	- 23 -
Tabla 3. Variables de estudio.....	- 36 -
Tabla 4. Explicación muestras	- 37 -
Tabla 5. Resultados EC50 de los diferentes productos.....	- 43 -
Tabla 6. Artículos recogidos durante la revisión bibliográfica.....	- 1 -
Tabla 7. Principales contaminantes asociados a los Cementos Activados Alcalinamente.	
.....	- 7 -

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los materiales activados alcalinamente. Comparación entre el OPC y los sulfoaluminatos cárnicos. (La oscuridad del sombreado indica mayor contenido en álcalis) (I. Beleña) (Provis & Van Deventer, 2014).....	- 6 -
Figura 2. Diagrama ternario CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	- 7 -
Figura 3. Alternativas en la industria cementera.	- 10 -
Figura 4. Materias primas 3DPare.	- 14 -
Figura 5. Materias primas Ecosost.	- 16 -
Figura 6. Productos 3DPare fabricados mediante impresión 3D.	- 17 -
Figura 7. Productos Ecosost fabricados mediante moldeo.	- 18 -
Figura 8. Búsqueda bibliográfica.	- 19 -
Figura 9. Dispositivo de agitación mecánico.	- 22 -
Figura 10. Equipo de filtración a vacío.	- 22 -
Figura 11. Equipos de medición (conductivímetro y pH-metro).	- 22 -
Figura 12. Etapas ensayo embriogénesis de erizo de mar.	- 24 -
Figura 13. Erizos extraídos en La Maruca....	- 26 -
Figura 14. Erizo macho (izda) y hembra (drcha.).	- 26 -
Figura 15. Microscopio.	- 27 -
Figura 16. Probeta de oocitos fecundada.....	- 28 -
Figura 17. Diferencia de oocitos fecundados (membrana) y sin fecundar.	- 28 -
Figura 18. (a) Niveles de toxicidad analizados (b) vista al microscopio de un embrión con desarrollo de cuatro brazos.	- 30 -
Figura 19. pH materias primas.	- 33 -
Figura 20. Conductividad materias primas.	- 34 -
Figura 21. pH productos.	- 35 -
Figura 22. Conductividad productos.	- 35 -
Figura 23. Resultados para el estudio previo de variables en 3 niveles.	- 38 -
Figura 24. Resultados para la puesta a punto en 2 niveles (desarrollo o no de 4 patas). ..	- 39 -
Figura 25. Resultados puesta a punto ANOVA.....	- 40 -
Figura 26. Resultados embriogénesis diferentes productos.	- 42 -
Figura 27. Resultados embriogénesis aplicando ANOVA.....	- 42 -

LISTA DE ABREVIATURAS

Siglas	Significado en inglés	Significado en castellano
CAA	Alkali Activated Cements	Cementos activados alcalinamente

BSF	Blast Slag Furnace	Escoria de alto horno
FCC	Fluid Catalytic Cracking	Catalizador de craqueo catalítico
OBA	Olive Bond Ash	Ceniza de hueso de oliva
ABA	Almond Bond Ash	Ceniza cáscara de almendra
RHA	Rice Husk Ash	Ceniza de cáscara de arroz
CL		Productos de referencia con base cemento y arena caliza
CS		Producto con base cemento y con sustitución parcial de la arena caliza por conchas marinas trituradas
CG		Producto con base cemento y con sustitución parcial de la arena caliza por vidrio triturado
GL		Cemento activado alcalinamente de referencia (ceniza volante de combustión de carbón, solución de NaOH [14M])
GS		Cemento activado alcalinamente con sustitución parcial de la arena caliza por conchas trituradas (ceniza volante de combustión de carbón, y solución de NaOH [14M])
GC		Cemento activado alcalinamente con sustitución parcial de la arena caliza por vidrio triturado (ceniza volante de combustión de carbón, y solución de NaOH [14M])
ECC-OBA		Cemento activado alcalinamente con precursor escoria de alto horno y como activador alcalino residual la ceniza de hueso de oliva. Se utiliza además como fuente de silicatos la ceniza de cáscara de arroz.
ECC-ABA		Cemento activado alcalinamente con precursor escoria de alto horno y como activador alcalino residual la ceniza de cáscara de almendra. Se utiliza además como fuente de silicatos la ceniza de cáscara de arroz.

1. Introducción

1.1. Contextualización

El estudio y desarrollo de nuevos materiales cementantes alternativos al cemento empleado tradicionalmente, el cemento Portland, es una línea de investigación de gran interés a escala mundial que tiene como objetivo fundamental desarrollar nuevos materiales que minimicen, en la medida de lo posible, las grandes emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, así como reducir la energía requerida para su fabricación. La industria cementera es una industria que explota los recursos naturales por medio de canteras, emitiendo gases contaminantes a la atmósfera como el CO₂, SO₂ o NO_x. Las emisiones de CO₂ se asocian a la descarbonatación de las calizas, que son el constituyente mayoritario del crudo de cemento (superando el 60% de la emisión total). A nivel mundial, entre el 5-8% de las emisiones antropogénicas de CO₂ se deben al sector cementero y, según algunas estimaciones, podría llegar al 12-23% en 2050 (“World Business Council For Sustainable Development”, nd). Además, esta industria genera un gran gasto de energía primaria, que se estima alrededor de un 3% del consumo global.

Es por ello que surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales cementantes en cuya fabricación se reduzca la emisión de gases contaminantes y se aprecie un ahorro energético importante. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de aluminosilicatos, bien como productos naturales (arcillas) (Chen et al., 2015) o como subproductos industriales, tales como las escorias vítreas de alto horno y/o las cenizas volantes (Neupane, 2016), donde se obtienen diferentes conglomerantes dependiendo de la activación de estos materiales con disoluciones alcalinas.

En la actualidad, uno de los grandes retos de la industria de la construcción se centra en el uso de cementos activados alcalinamente (CAA) o geopolímeros. Aunque ambos términos pueden referirse al mismo material cabe destacar la gran diferencia técnica entre ellos; cemento activado alcalinamente es la clasificación más amplia, que abarca esencialmente cualquier sistema aglutinante obtenido por reacción de una fuente de metal alcalino (sólido o disuelto) con un sólido disuelto en polvo de silicato (Deventer et

al., 2010). Estos sólidos pueden ser aluminosilicatos ricos o pobres en calcio, tales como las escorias de alto horno o las cenizas volantes, respectivamente. Las fuentes alcalinas empleadas pueden incluir hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos u óxidos, esencialmente cualquier sustancia soluble que pueda suministrar cationes de metales alcalinos, elevar el pH de la mezcla reactiva y acelerar la disolución del precursor sólido; en cambio, la palabra geopolímero se refiere en muchas ocasiones como un subconjunto de materiales activados alcalinamente con concentraciones elevadas de aluminio, silicio y álcalis.

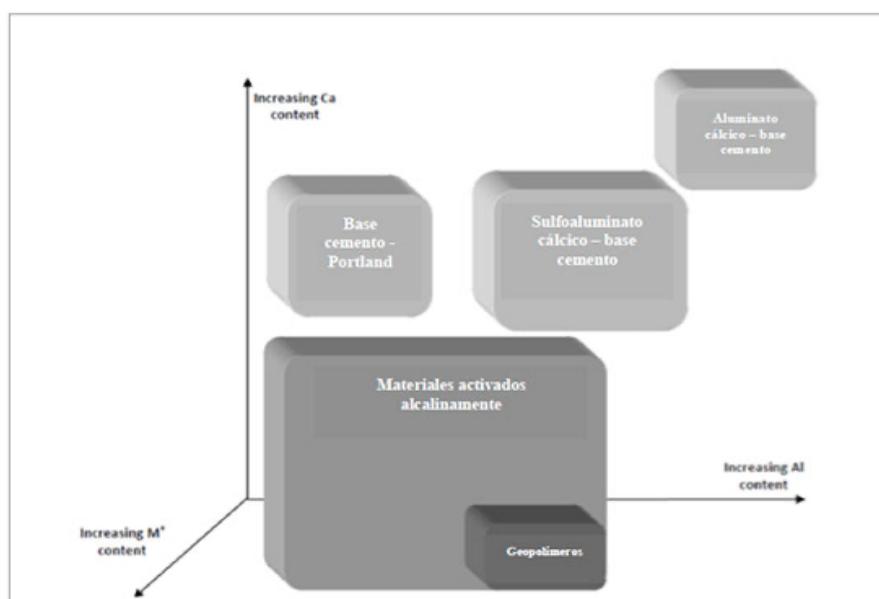


Figura 1. Clasificación de los materiales activados alcalinamente. Comparación entre el OPC y los sulfoaluminatos cálcicos. (La oscuridad del sombreado indica mayor contenido en álcalis) (I. Beleña) (Provis & Van Deventer, 2014).

1.2 Proceso de activación alcalina

Los cementos activados alcalinamente son polímeros inorgánicos sintetizados a partir de una reacción química exotérmica que implica la activación alcalina de materiales precursores que contienen sílice y alúmina a temperaturas inferiores de los 200ºC.

La química de los sistemas cementantes se basa principalmente en sistemas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{M}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Las materias primas más utilizadas como precursores en la

preparación de cementos activados alcalinamente son las escorias vítreas de alto horno (componentes ricos en calcio), las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón (componentes pobres en calcio) y arcillas activadas térmicamente (mayormente metacaolín); o bien mezcla de alguno o varios de estos precursores. Por lo general, las sales de álcalis o los hidróxidos alcalinos se emplean como activadores de los cementos y hormigones activados alcalinamente. Estos activadores alcalinos se pueden utilizar en forma líquida o sólida aunque se tiende a preparar cementos que incorporen al precursor y activador en estado sólido y emplear agua como líquido de amasado.

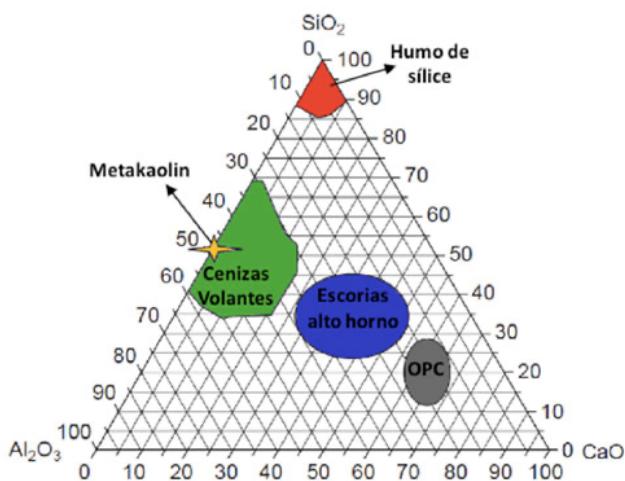


Figura 2. Diagrama ternario $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

La estructura de los geles formados a través de la activación de la escoria es fuertemente dependiente de diversos factores químicos que controlan el mecanismo de reacción, y, por consiguiente, el desarrollo de las resistencias y durabilidades del gel formado. Estos factores se clasifican en dos grupos: asociados con las características de las materias primas o precursores, y asociados con el activador empleado.

El principal producto generado en la activación de las escorias de alto horno es un gel aluminosilicato cárlico hidratado (C-A-S-H), similar al gel generado en la hidratación de un cemento Portland (gel C-S-H), pero con menores proporciones CaO/SiO_2 , que generalmente oscilan entre 0.9-1.2, frente a las relaciones CaO/SiO_2 del gel C-S-H que oscilan entre 1.5-2.2. Este producto de reacción va acompañado de la formación de productos secundarios llamados zeolitas, que pueden ser de diferentes tipos como la hidrotalcita o la gismondina.

La estructura y composición del gel C-A-S-H formado tras la activación de la escoria, es muy dependiente de la naturaleza del activador empleado (Aydin & Baradan, 2014). El producto formado tras el empleo de NaOH como activador presenta una mayor relación de CaO/SiO₂, y una estructura más ordenada que el tipo de gel C-A-S-H formado cuando los activadores empleados son silicatos sódicos hidratados (Fernández-Jiménez & Puertas, 2003; Escalante-García et al., 2003).

Numerosas investigaciones se han centrado en el empleo de cenizas volantes como precursor de estos cementos debido a su bajo coste y a su gran disponibilidad. Sin embargo, la naturaleza de las cenizas volantes, así como sus composiciones químicas y mineralógicas influye en el comportamiento final de los geopolímeros obtenidos. También se debe tener muy presente la influencia del activador empleado.

El principal producto de reacción procedente de la activación alcalina de las cenizas volantes o del metacaolín es un gel, aluminosilicato alcalino amorfo (gel N-A-S-H) (García-Lodeiro et al., 2014) que contiene tetraedros de silicio y aluminio distribuidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas que se entrecruzan formando una estructura tridimensional. El entrecruzamiento de las cadenas proporciona unas cavidades adecuadas para acomodar cationes alcalinos y así compensar el déficit de carga que se genera al producirse la sustitución de un silicio (IV) por un aluminio (III). Además, existen grupos hidroxilo terminales en la superficie del gel, aunque su presencia sea insignificante en el contexto de la estructura del material.

Se han llevado a cabo estudios que han demostrado que la temperatura de curado y el tipo de cinética de reacción, en función del activador empleado, son factores muy a tener en cuenta, ya que la naturaleza de los productos generados (gel N-A-S-H) puede ser diferente (Görhan et al., 2016). Los tiempos de curado largos dan lugar a la formación de productos ricos en sílice, favoreciendo el desarrollo de las resistencias finales del material. Cabe destacar que este tipo de reacción se mantiene en el tiempo, es decir, se sigue formando gel N-A-S-H, lo que quiere decir que la resistencia aumenta durante el tiempo de reacción.

Por otro lado, la materia prima no es el único origen ni la razón de la formación del gel N-A-S-H como principal producto de reacción, sino que el activador alcalino empleado

juega un papel crucial (Torres-Carrasco & Puertas, 2015). Por ejemplo, la sílice procedente del silicato sódico que se emplea normalmente como activador alcalino es altamente soluble y, por consiguiente, forma parte del gel N-A-S-H. El grado de polimerización de este silicato sódico, el cual depende directamente de su relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, condiciona la estructura de los geles que precipitan en las diversas etapas de formación del gel.

1.3 Implicaciones medioambientales de los cementos activados alcalinamente

Frente a los productos con las propiedades similares basados en el cemento Portland, los materiales cementantes resultantes de la activación alcalina de precursores de aluminosilicato, se están convirtiendo en una potencial alternativa. La principal ventaja es que el proceso de geopolimerización se puede llevar a cabo a una temperatura menor de los 200°C mientras que en el caso del cemento Portland se necesita llegar a los 1400°C para producir el clíncker que posteriormente se empleará para fabricar el hormigón, observándose un gran ahorro energético (Gartner, E. M. et al, 2004; Damtoft, J. S., J. 2008). Además, poseen la ventaja de no requerir la caliza como materia prima, que es el principal compuesto que al descomponerse origina CO₂, sino materiales residuales como las cenizas volantes o escorias siderúrgicas de alto horno proporcionando además diversas mejoras en las propiedades mecánicas y de durabilidad frente a los cementos tradicionales. No hay que olvidar que para obtener estos materiales geopoliméricos se necesitan silicatos solubles y un activador alcalino cuyo coste puede llegar a ser un pequeño impedimento para la sustitución del cemento tradicional. Sin embargo, diversas investigaciones están probando el uso como activador de diferentes materiales residuales como los residuos de combustión de desechos agronómicos y/o los residuos de la industria alimentaria como las diatomeas de las industrias de la cerveza y el vino. (Bouzón et al., 2014; de Moraes Pinheiro et al., 2018; Moraes et al., 2016).

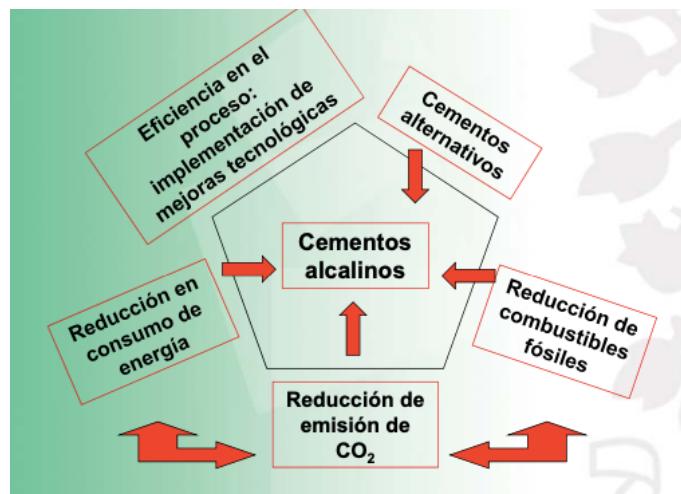


Figura 3. Alternativas en la industria cementera.

El uso de todos estos residuos como nuevos materiales de construcción significaría un ahorro de recursos naturales no renovables y de la energía requerida para la extracción de los minerales y eliminaría el impacto negativo que el vertido de estos residuos sobre la biodiversidad.

El principal problema a la hora de emplear residuos es que pueden contener sustancias peligrosas desde el punto de vista medioambiental. Algunos ejemplos son metales pesados como Zinc y Plomo, aniones como cloruros y sulfatos, y compuestos orgánicos como hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) (Ashraf et al, 2019; Märkl et al, 2017). En el Catálogo Europeo de Residuos (CE, 2001), el Anexo III está dedicado a los residuos peligrosos caracterizados por al menos una de las 14 propiedades peligrosas definidas por el CEE. El criterio H14 define los residuos ecotóxicos como "sustancias y preparaciones que presentan o pueden presentar riesgos inmediatos o retrasados para uno o más sectores del medio ambiente".

Las propiedades ecotóxicas de un residuo peligroso pueden evaluarse mediante composición química y/o métodos biológicos realizados en residuos sólidos y/o en lixiviados. Por otro lado, las pruebas de ecotoxicidad se basan en un conjunto de especies seleccionadas y tiene la ventaja de integrar todos los contaminantes con sus efectos sinérgicos, antagonistas y aditivos, así como su biodisponibilidad (Stiernström et al, 2014; Kobetičová et al, 2017; Rodrigues et al, 2017). Cuando los residuos se utilizan como materias primas en materiales de construcción, es importante deducir los posibles

impactos ambientales y la manera en que afecta a la salud en las diferentes etapas de su ciclo de vida realizando ensayos de lixiviación.

La identificación de sustancias peligrosas por análisis químico puede no determinar todos los contaminantes presentes en los lixiviados de los materiales de construcción. Por eso el ensayo de lixiviación se complementa con bioensayos, que permiten averiguar los efectos de los componentes a través de los efectos que causan en los organismos vivos. Aunque esta batería de pruebas de toxicidad no se ha determinado todavía para productos de construcción para su uso en el ecosistema marino, por ejemplo en áreas portuarias o en la fabricación de arrecifes artificiales, los bioensayos empleando invertebrados marinos con estadios embrionarios y larvarios se utilizan ampliamente para evaluar la calidad del medio marino, ya que son organismos cuya disponibilidad a lo largo de las costas es muy grande y juega un papel importante en el mantenimiento del ecosistema costero, así como por la sencillez y estandarización de las pruebas (Garmendia et al., 2009).

El erizo de mar *Paracentrotus lividus* ha sido utilizado como un indicador ecológico particular de la contaminación en el ecosistema marino debido a que sus primeras etapas de desarrollo embrionario son un modelo muy sensible a una variedad de contaminantes, especialmente por metales debido a su alta sensibilidad a los metales (Carballera et al., 2012b; Gharred et al., 2015). Reportando el efecto negativo de diferentes metales como el Vanadio (Fichet and Miramand, 1998), Zinc (Morroni et al., 2019). Además, esta prueba se ha utilizado regularmente para evaluar la toxicidad del agua y los sedimentos (Camacho et al., 2018; Khosrovyan et al., 2013).

2 Objetivos

El objetivo de este Trabajo Fin de Carrera es el **análisis del comportamiento medioambiental de diferentes cementos activados alcalinamente, desarrollados a partir de material primas residuales, cuando se utilizan en un ecosistema marino**.

La consecución de este objetivo requiere el planteamiento de los siguientes objetivos específicos:

1. Revisión bibliográfica de estudios de evaluación ambiental tanto de las diferentes materias primas utilizadas para el desarrollo de los cementos activados alcalinamente, como de los propios productos.
2. Análisis de la lixiviación de las materias primas y los cementos activados alcalinamente. Se estudia la movilidad de los contaminantes contenidos en los residuos, y como les afecta el proceso de activación alcalina.
3. Caracterización ecotoxicológica de los cementos activados alcalinamente, y comparación respecto a productos de referencia tradicionales fabricados en base a cemento. Para la caracterización se usa el ensayo de embiogénesis con el erizo marino *Paracentrotus lividus*.

3 Materiales y métodos

En este capítulo se describen los materiales empleados, así como la metodología llevada a cabo durante el desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado.

3.1 Materias primas y productos

Se han empleado diferentes materias primas para formular los cementos activados alcalinamente, así como muestras de referencia fabricadas con cemento que permiten el análisis comparativo. Las muestras están asociadas a dos proyectos de investigación, el proyecto europeo 3DPARE, cuyas materias primas y desarrollo de productos han sido aportados por el grupo de Investigación de Tecnología de la Construcción (GITECO) de la Universidad de Cantabria y el proyecto del Plan Estatal de I+D+i ECOSOST, cuyas materias primas y desarrollo de productos han sido aportados por el Grupo de Investigación en Química de los materiales de Construcción de la Universidad Politécnica de Valencia. A continuación, se realiza una pequeña descripción de los diferentes materiales empleados, distinguiendo, por una parte, las materias primas y, por otro lado, los productos generados a partir de las mismas:

-MATERIAS PRIMAS ASOCIADAS AL PROYECTO 3DPARE

Árido calizo (1): la roca caliza proviene de procesos de sedimentación animal de fondos marinos. Su componente principal es el carbonato cálcico.

Conchas marinas (2): se obtiene de la recolección de restos de la maricultura y deben pasar por un proceso de lavado y desalinización, antes de ser triturados.

Caolín AB-45 (3): arcilla blanca procedente de la descomposición de rocas feldespáticas que puede venir mezclada con otros minerales ferruginosos.

Cemento (4): cemento de horno alto, tipo III/B resistente a sulfatos, recomendado para obras en ambientes marinos. Sus componentes principales son la caliza, cenizas volantes y escoria siderúrgica.

Cenizas volantes (5): fuente de aluminosilicatos originadas por la combustión del carbón utilizado, con o sin materiales de combustión y que está compuesto fundamentalmente por SiO_2 y Al_2O_3 .

Polvo de vidrio verde (6): se trata de polvo de vidrio reciclado industrial que presenta una fase sólida de estructura vítreo verde oscura. Sus componentes principales son SiO_2 y Na_2O .

Microsílice densificada para hormigón (7): MasterRoc MS 610 es una microsílice en polvo de alta calidad y alto rendimiento para la fabricación de todo tipo de hormigones de altas prestaciones. Modifica la estructura porosa del hormigón haciéndola más densa y más resistente a cualquier tipo de influencia externa.



Figura 4. Materias primas 3DPare.

-MATERIAS PRIMAS ASOCIADAS AL PROYECTO ECOSOST

Escorias de alto horno (BFS) (8): Es un material rico en óxidos de calcio y silicio; este material se utiliza tanto en la industria del cemento como como material precursor en la fabricación de cementos de activación alcalina.

Tierra batida (9): Principalmente formada por un grupo heterogéneo de residuos cerámicos (CW). Se han estudiado diferentes residuos como sanitarios cerámicos, baldosas cerámicas y ladrillo de arcilla roja. Se estudia como precursor en cementos de activación alcalina.

Catalizador de craqueo catalítico usado molido (FCC) (10): Es un material silico-aluminoso; este material ha sido estudiado en varias investigaciones como material puzolánico y actualmente se estudia como precursor en cementos de activación alcalina.

Ceniza de hueso de oliva molida (OBA) (11) Esta ceniza es un subproducto sólido que resulta de la combustión completa o incompleta del hueso de aceituna. Se estudia su uso como activador en los CAA.

Ceniza de cáscara de almendra molida (ABA) (12) Esta ceniza es un subproducto sólido que resulta de la combustión de la cáscara de almendra. Se estudia su uso como activador en los CAA.

Ceniza de cáscara de arroz (RHA) (13) Esta ceniza es un subproducto sólido que resulta de la combustión de la cáscara de arroz. Se estudia su uso como activador en los CAA.

Diatomea de industria de vino (14) Desechos de la industria alimentaria estudiados para su uso como activador alcalino en los CAA.

Comolienda escoria + ABA (15) Producto intermedio de la etapa de producción de las pastas.

Comolienda escoria + OBA (16) Producto intermedio de la etapa de producción de las pastas.



Figura 5. Materias primas Ecosost.

-PRODUCTOS

Las probetas de productos analizados son detalladas a continuación y las materias primas utilizadas para la elaboración aparecen en la Tabla 1.

En primer lugar, se detallan los productos del proyecto 3DPare. Estas probetas han sido realizadas con una impresora 3D:

- Productos de referencia con base cemento y arena caliza (CL) (17)

- Producto con base cemento y con sustitución parcial de la arena caliza por conchas marinas trituradas (CS) (18)
- Producto con base cemento y con sustitución parcial de la arena caliza por vidrio triturado (CG) (19)
- Cemento activado alcalinamente de referencia (GL). Se usa como precursor la ceniza volante de combustión de carbón, y como activador una solución de NaOH [14M] (20).
- Cemento activado alcalinamente con sustitución parcial de la arena caliza por conchas trituradas (GS). Se usa como precursor la ceniza volante de combustión de carbón, y como activador una solución de NaOH [14M] (21)
- Cemento activado alcalinamente con sustitución parcial de la arena caliza por vidrio triturado (GG). Se usa como precursor la ceniza volante de combustión de carbón, y como activador una solución de NaOH [14M] (22)

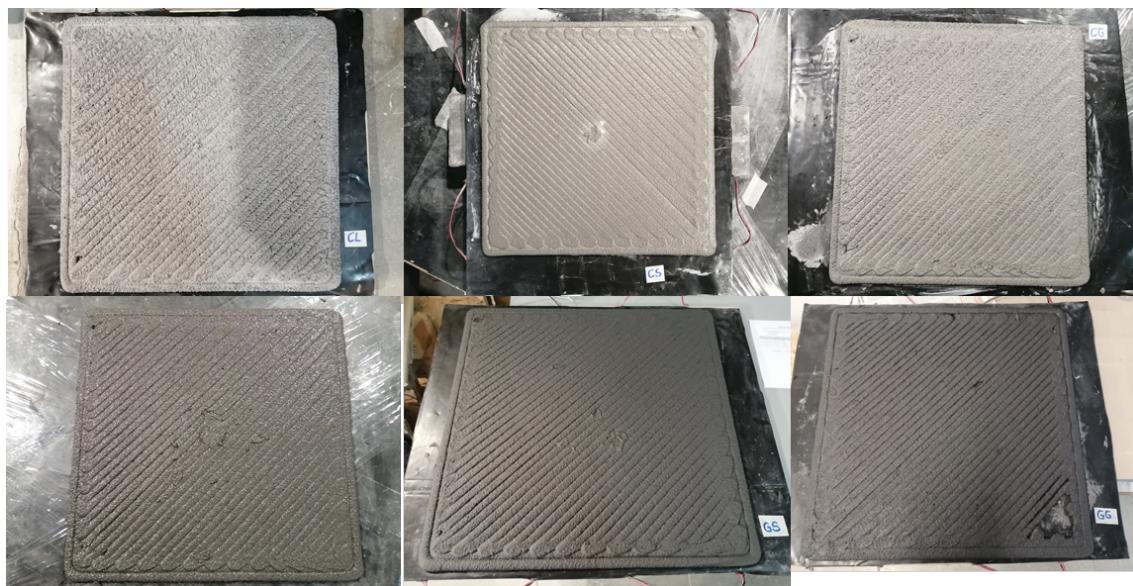


Figura 6. Productos 3DPare fabricados mediante impresión 3D.

A continuación se detallan los productos del proyecto ECOSOST:

- Cemento activado alcalinamente con precursor escoria de alto horno y como activador alcalino residual la ceniza de hueso de oliva. Se utiliza además como fuente de silicatos la ceniza de cáscara de arroz (ECC-OBA) (23).

- Cemento activado alcalinamente con precursor escoria de alto horno y como activador alcalino residual la ceniza de cáscara de almendra. Se utiliza además como fuente de silicatos la ceniza de cáscara de arroz (ECC-ABA) (23).



Figura 7. Productos Ecosost fabricados mediante moldeo.

Tabla 1. Materiales de construcción utilizados y sus componentes

Producto	Precursor	Activador	Otros			Aditivos
CL	FA		cemento III/B	arena caliza		caolín
CS	FA		cemento III/B	arena caliza	conchas marinas	caolín
CG	FA		cemento III/B	arena caliza	vidrio triturado	caolín
GL	FA	NaOH [14M]		arena caliza		nanosílice y microsílice
GS	FA	NaOH [14M]		arena caliza	conchas marinas	nanosílice y microsílice
GG	FA	NaOH [14M]		arena caliza	vidrio triturado	nanosílice y microsílice
ECC-OBA	BFS	OBA	RHA			
ECC-ABA	BFS	ABA	RHA			

3.2 Revisión bibliográfica

Como paso previo a la etapa experimental el presente Trabajo de Fin de Grado se comienza realizando una revisión bibliográfica centrada en estudios e investigaciones de nuevos materiales activados alcalinamente. Para ello, se han empleado fundamentalmente, Scopus como base de datos y Google como plataforma web motor de búsqueda.

Scopus es una base de datos bibliográfica de literatura científica multidisciplinar e internacional que facilita el análisis de citas desde 1996. Contiene más de 42 millones de referencias de documentos publicados en algunos casos desde el siglo XIX en unas 17.000 revistas científicas, que incluyen unos 1.200 títulos de acceso abierto, 600 publicaciones comerciales y 350 series monográficas, 3.7 millones de conference papers, 24 millones de registros de patentes.

En el primer paso en la realización de la búsqueda bibliográfica se identificaron los términos o palabras clave que guiaron la investigación. Su elección es una etapa vital en la revisión puesto que permite abarcar y localizar las publicaciones de interés previas. Al tratarse de una base de datos internacional las palabras clave utilizadas fueron introducidas en inglés: "Alkali Activated Cements, Activators, Precursors, Environmental Characterization, Leaching Test", y usadas tanto de forma aislada como combinada en la base de datos, empleando en algunos casos la abreviatura técnica empleada en cada caso. Generalmente se emplearon combinaciones de diferentes tipos de palabras clave, distinguiendo, primero las materias primas englobando los diferentes activadores y precursores y, después, los estudios de evaluación ambiental, tal como se muestra en la Figura 8.

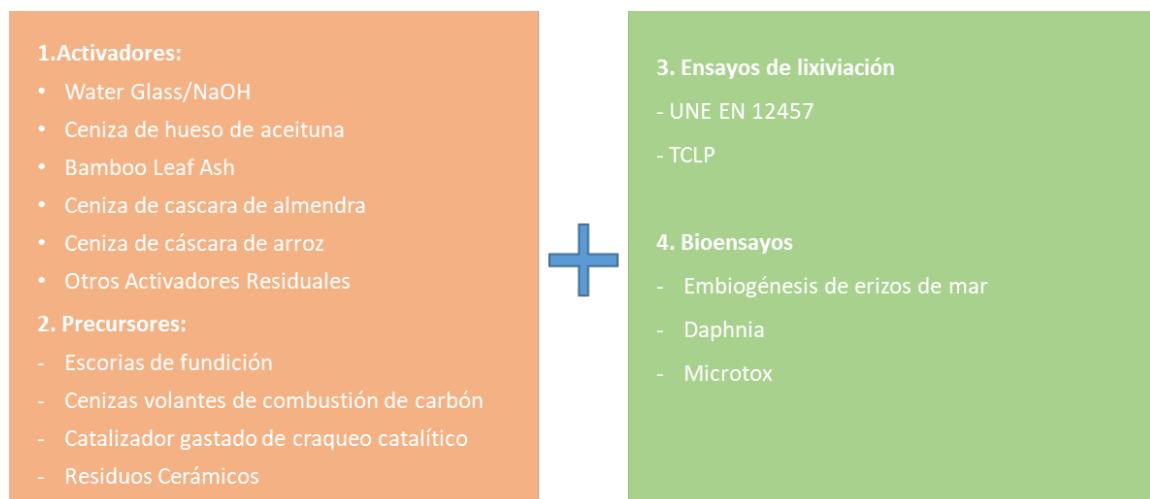


Figura 8. Búsqueda bibliográfica.

Con el objetivo de separar los artículos relevantes, ya que este Trabajo se centra en el posible impacto medioambiental que pueden tener estos materiales en el ecosistema marino, y la mayoría de artículos encontrados se basan en el análisis de las propiedades mecánicas y características microestructurales obtenidas, se han fijado las características medioambientales, es decir, los estudios de evaluación ambiental, como criterios de calidad (criterio de inclusión/exclusión) para el posterior análisis y clasificación de los mismos. Cabe destacar que es un tema relativamente reciente en el ámbito de aplicación y no existen investigaciones concretas sobre el tema mencionado.

3.3 Caracterización de residuos

Una vez obtenidas las muestras de laboratorio tanto de las materias primas, como de las probetas desarrolladas, se llevó a cabo el procedimiento de la Norma UNE EN-14346 que permite calcular la materia seca existente en la muestra por determinación del residuo seco o contenido en agua.

Este ensayo consiste en, a partir de una cantidad determinada de muestra estudiada, someter a dicha muestra durante un periodo de tiempo de 30 minutos a una temperatura aproximada de 105°C en la mufla para, una vez enfriada, volver a medir la cantidad de muestra restante y así proceder al cálculo de residuo seco expresado como fracción en tanto por cien aplicando la ecuación:

$$w_{dr} = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \times 100$$

donde

w_{dr} es el residuo seco de la muestra, expresado como fracción de la masa en tanto por ciento (%)

m_a es la masa del vaso de precipitados vacío, expresada en gramos (g);

m_b es la masa del vaso de precipitados que contiene la muestra, expresada en gramos (g);

m_c es la masa del vaso de precipitados que contiene la muestra secada, expresada en gramos (g);

Una vez comprobado el grado de humedad existente en las muestras de las materias primas estudiadas, se procede con el siguiente ensayo.

3.4 Ensayo de lixiviación UNE EN-12457-2

El ensayo de conformidad estático para la lixiviación de residuos granulares y lodos se basa en la suposición de que la fase sólida y líquida de la mezcla preparada llega o se aproxima al equilibrio. Este ensayo se aplica por lotes de una etapa para una relación líquido-sólido de 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4mm con el fin de caracterizar el comportamiento de lixiviación de los residuos para comprender los mecanismos de liberación y proporcionar los datos requeridos para su modelado.

El ensayo se realizó tanto para las materias primas, empleando como lixiviante agua desionizada, y para los productos obtenidos a partir de las mismas, empleando tanto agua desionizada como agua de mar. El objetivo de los ensayos con agua desionizada es analizar la concentración de metales lixiviada por los materiales y comparar los valores con los de las normativas; mientras que el realizado con agua de mar es llevar a cabo el posterior bioensayo. Todos los ensayos se realizaron por duplicado, es decir, se obtuvieron 2 muestras de cada material.

Para cada materia prima, producto y lixiviante estudiado se requieren procedimientos similares siguiendo los siguientes pasos:

1. Se pesan en el granatario aproximadamente 45 gramos de materia seca, previamente triturado y tamizado para lograr el tamaño de partícula deseado (<4mm) y se vierten en una duquesa de polietileno de alta densidad con un volumen nominal de 0.5 L, previamente limpiada y homogeneizada con el líquido lixiviante empleado en cada caso.
2. Se añade la cantidad de líquido lixiviante que establezca una relación líquido-sólido de 10 L/kg.
3. La mezcla resultante se coloca en un agitador mecánico a una velocidad aproximada de 10 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente con el fin de llegar a un equilibrio entre las fases.



Figura 9. Dispositivo de agitación mecánico.

4. Una vez retiradas las muestras del agitador, conviene dejar reposar la mezcla con el fin de que los restos de sedimento suspendido se depositen, ya que puede perjudicar a la hora de filtrar.
5. Se filtra empleando dispositivos de filtración a vacío el eluato obtenido sobre filtros de 0.45 µm prelavados y homogeneizados correctamente.



Figura 10. Equipo de filtración a vacío.

6. Se anotan las condiciones de lixiviación en términos de pH y conductividad a temperatura ambiente a partir de los equipos de medición.



Figura 11. Equipos de medición (conductivímetro y pH-metro).



7. Medidas las condiciones de lixiviación, se divide el eluato obtenido en 2 submuestras para el análisis químico y la preparación de las disoluciones requeridas para realizar en ensayo de ecotoxicidad.
8. El eluato destinado al análisis químico debe ser acidificado con 1 mL de ácido clorhídrico al 35% para fijar las posibles trazas de metales existentes en la muestra y se debe conservar en un frigorífico para no alterar las concentraciones características de la muestra estudiada.

3.5 Preparación de muestras para los ensayos de ecotoxicidad

Para realizar los bioensayos se toman los lixiviados realizados con agua de mar. Se requiere ajustar el pH de la muestra de lixiviado destinada a la realización del ensayo de ecotoxicidad al pH natural del agua de mar (7.7-8.2), añadiendo gota a gota soluciones ácidas (HCl) o básicas (NaOH) dependiendo del carácter del eluato obtenido en cada muestra.

Tras regular el pH de cada muestra, se prepararon cinco disoluciones de 20mL con diferentes porcentajes de volumen de eluato, para cada materia prima y producto estudiado. Se prepararon cuatro réplicas para cada porcentaje de volumen de eluato.

Tabla 2. Relación de volumen de lixiviado (mL) y volumen de agua de mar filtrada (mL) para embriogénesis

Disolución	10%	25%	50%	75%	100%
Volumen de lixiviado (mL)	2	5	10	15	20
Volumen de agua de mar filtrada (mL)	18	15	10	5	0

Además, para el ensayo de ecotoxicidad se prepararon cuatro blancos, a los cuales se había sometido al ensayo de lixiviación pero sin muestra de residuo y otras cuatro réplicas de agua de mar filtrada que no se han sometido a ningún tipo de ensayo con el fin de obtener una clara referencia.

3.6 Ensayo de ecotoxicidad de embriogénesis del erizo de mar

Este ensayo se basa en el procedimiento adjunto en el Protocolo de test del toxicidad de sedimentos marinos con larvas de erizo de mar *Paracentrotus lividus* donde se siguen rigurosas etapas descritas a continuación (Carballeira et al., 2012a).

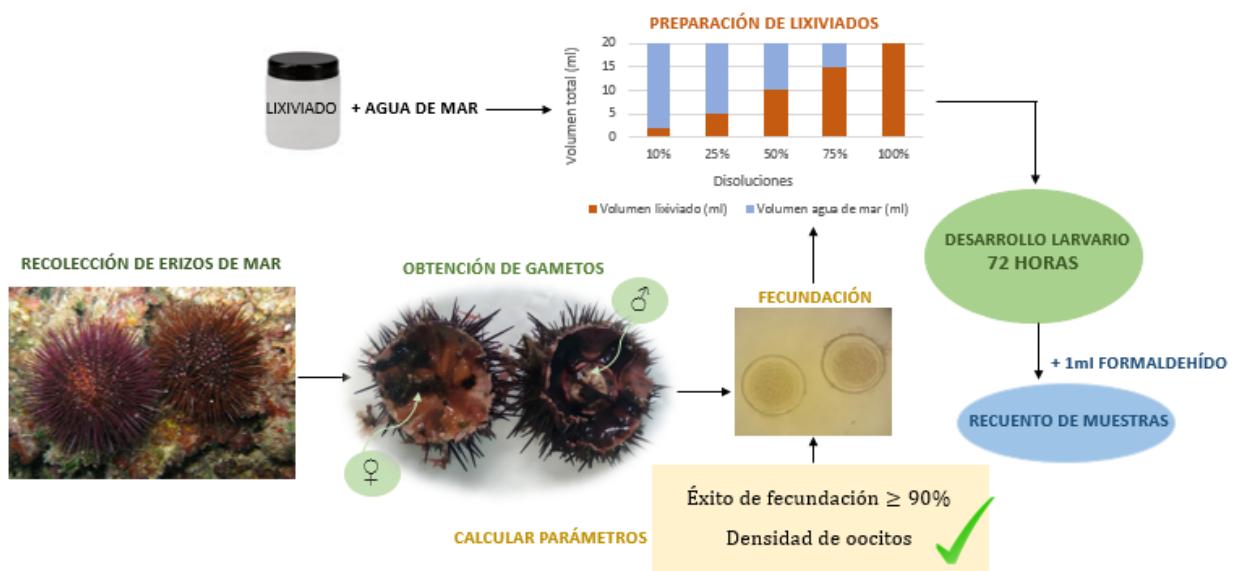


Figura 12. Etapas ensayo embriogénesis de erizo de mar.

El Protocolo se basa en la exposición de huevos de erizo de mar recién fecundados a un eluato durante sus primeras 72 horas de vida, que coinciden con el desarrollo larvario o embriogénesis. En función del grado de desarrollo alcanzado por las larvas en dicho tiempo estimado tras la fecundación, se procede al cálculo del grado de toxicidad en las muestras analizadas, estableciendo una comparación entre los porcentajes de larvas desarrolladas encontradas en cada muestra y en el blanco de referencia.

Para la realización del bioensayo se requiere la previa extracción de una serie de erizos de mar. Para ello, se debe solicitar una autorización para el muestreo de erizos de mar en la costa al Servicio de Actividades Pesqueras del Gobierno de Cantabria. Los erizos de mar *Paracentrotus lividus* viven, por lo general, en fondos marinos, especialmente en

zonas rocosas a no mucha profundidad. Por ello, la extracción de estos invertebrados marinos tuvo lugar en la playa de la Maruca, situada en Santander.

Se recomienda conocer el coeficiente de mareas que indica la amplitud del mar, es decir, la diferencia de altura entre las sucesivas pleamaras y bajamaras. Se debe considerar el día y la hora en el que este coeficiente es más alto, ya que es cuando se produce la bajamar perfecta para la recolección de los mismos. Por otro lado, es recomendable centrar la recogida de estos animales en la época estival, haciéndolo coincidir de esta manera con el celo de los erizos.

Se requiere la disponibilidad de, al menos, tres individuos macho y otros tres individuos hembra con gametos de buena calidad, por ello se recomienda la extracción de unos 12 individuos. Cabe destacar que no hubo problema durante las recogidas de erizos ya que la población era abundante y hubo la posibilidad de preseleccionar los mejores erizos encontrados, distinguiendo en ocasiones la zona de la roca donde estaban situados.

Para su extracción, ya que viven pegados a las rocas en lugares poco accesibles y están recubiertos de espinas, se aconseja proteger las manos con guantes y utilizar una espátula de madera para poder separarlos de las rocas. Una vez separados de las rocas, se han de mantener a una temperatura adecuada ya que un exceso de temperatura puede producir la pérdida de los gametos por lo que se recomienda llevar una nevera y paños empapados en agua de mar para conservarlos en las condiciones más favorables posibles. También se debe recoger una muestra del agua de mar para controlar el medio en el que se desarrollan estos animales, midiendo los valores de pH y salinidad del lugar concreto de la extracción, siendo 7.95 y 34 % respectivamente.



Figura 13. Erizos extraídos en La Maruca.

Para la realización del bioensayo tras la preparación de los eluatos se deben obtener los gametos de cada género y fecundarlos. Esto se consigue diseccionando el erizo con un cuchillo por el plano ecuatorial, quedando de esta manera las gónadas cortadas para, nada más abrirlo, observar el color del material que rezuma de las gónadas indicando el sexo del individuo; siendo el color blanco el esperma del erizo macho y el naranja el color de los oocitos del erizo hembra.



Figura 14. Erizo macho (izda) y hembra (drcha.).

Con ayuda de una pipeta Pasteur se extrae el material (esperma u oocitos) y se observa la calidad de los gametos en el microscopio. Los gametos son de buena calidad si se cumple que los oocitos presentan un diámetro próximo a $100 \mu\text{m}$ y forma esférica y los espermatozoides presenten elevada movilidad.

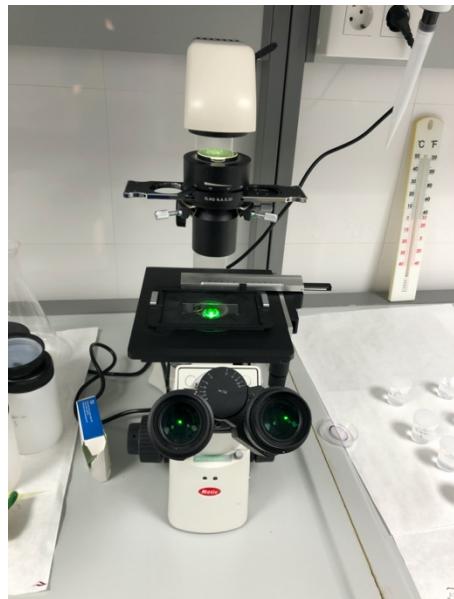


Figura 15. Microscopio.

A continuación, los huevos se vierten en una probeta con agua de mar hasta conseguir un leve color naranja. El esperma extraído se mantiene a una temperatura baja para su buena conservación hasta la hora de depositar una gota pequeña de esperma en la probeta que contiene los huevos, tapando la boca de la probeta con papel Parafilm y agitando muy suavemente para facilitar la interacción entre ambos.

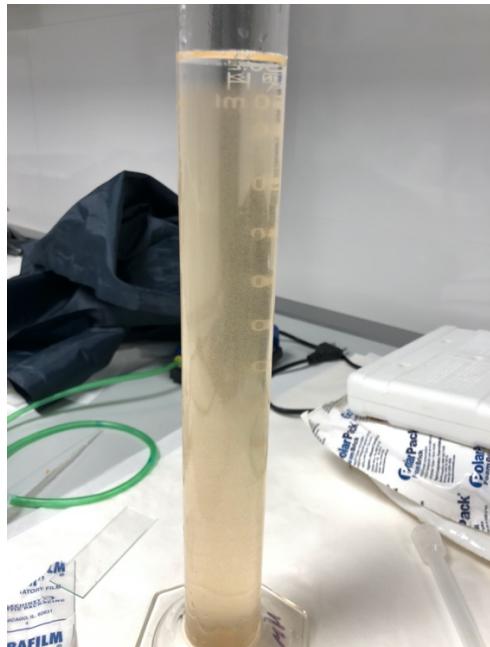


Figura 16. Probeta de oocitos fecundada.

Transcurridos 20 minutos se procede a la observación de los huevos en el microscopio, pudiendo distinguir alrededor de los huevos una membrana de fertilidad que justifica el éxito de la fecundación.

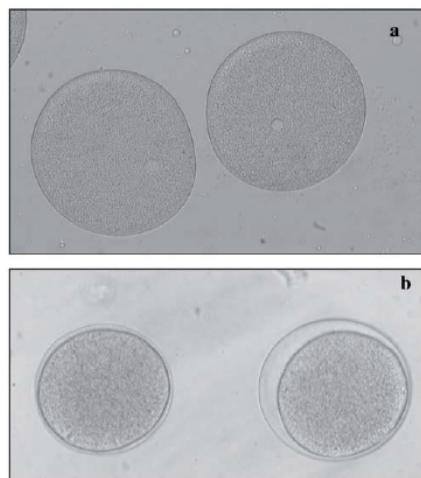


Figura 17. Diferencia de oocitos fecundados (membrana) y sin fecundar.

Para continuar con el ensayo se deben de calcular dos parámetros relacionados con la fecundación:

El % de éxito de fecundación: se cuenta el número de oocitos fecundados (aquellas que presentan la membrana de fertilización, no siendo necesario que esté completamente separada) frente al total de oocitos en cada réplica. Con los cuatro valores obtenidos de las réplicas se halla un valor promedio. Para dar por válido el material y poder seguir con el procedimiento, este valor (que se considera como éxito de fecundación) ha de ser igual o superior al 90%.

$$\text{Éxito de fecundación} = \frac{\text{Oocitos fecundados}}{\text{Oocitos totales observados}} \cdot 100 \geq 90\%$$

La densidad de los oocitos: definida como el número de huevos en los 20 μL . A partir de las medidas de densidad, se descartan las dos réplicas extremas y se halla el promedio de los dos restantes. Con este promedio se calcula el volumen del material de la probeta que contiene 500 larvas o, dicho de otro modo, el volumen de dicho material que, trasvasado a un vaso y una vez enrasado a 20 ml con agua de mar filtrada, presente una densidad de 25 huevos mL^{-1} . Todo este paso ha de llevarse a cabo con cierta celeridad y no debe durar más de 30 minutos, ya que a una hora de la fecundación comienzan a producirse las primeras divisiones mitóticas, y es cuando los embriones son más sensibles.

$$\text{Densidad de oocitos} = \frac{\text{Oocitos totales}}{20 \mu\text{L}}$$

Llegados a esta fase, por un lado, se tienen las diferentes disoluciones de lixiviado preparadas en pasos previos y por otro, el cultivo de huevos recién fecundados.

Una vez cumplido el requisito de éxito de fecundación y haber obtenido el volumen de disolución de oocitos fecundados que se debe añadir a cada vaso de 20 mL para obtener una densidad de 25 huevos mL^{-1} . Estos vasos se tapan y se mantienen durante 72 horas en completa oscuridad a una temperatura ambiente fresca, añadiendo posteriormente 1 mL de formol al 35% para detener el desarrollo larvario y poder observar y contabilizar los esqueletos desarrollados. Se emplea el microscopio para observar las muestras y estimar el éxito de embriogénesis contabilizando el número de Larvas Pluteus normales

entre las 100 primeras larvas. Estos se clasifican según tres niveles de desarrollo/toxicidad; un nivel en el que los erizos presentan 4 brazos bien definidos, otro nivel para los embriones que se han desarrollado sin llegar a presentar claramente esos 4 brazos y, un último nivel para los embriones que han dejado de crecer en las primeras fases de desarrollo o se han visto aniquilados por el medio.

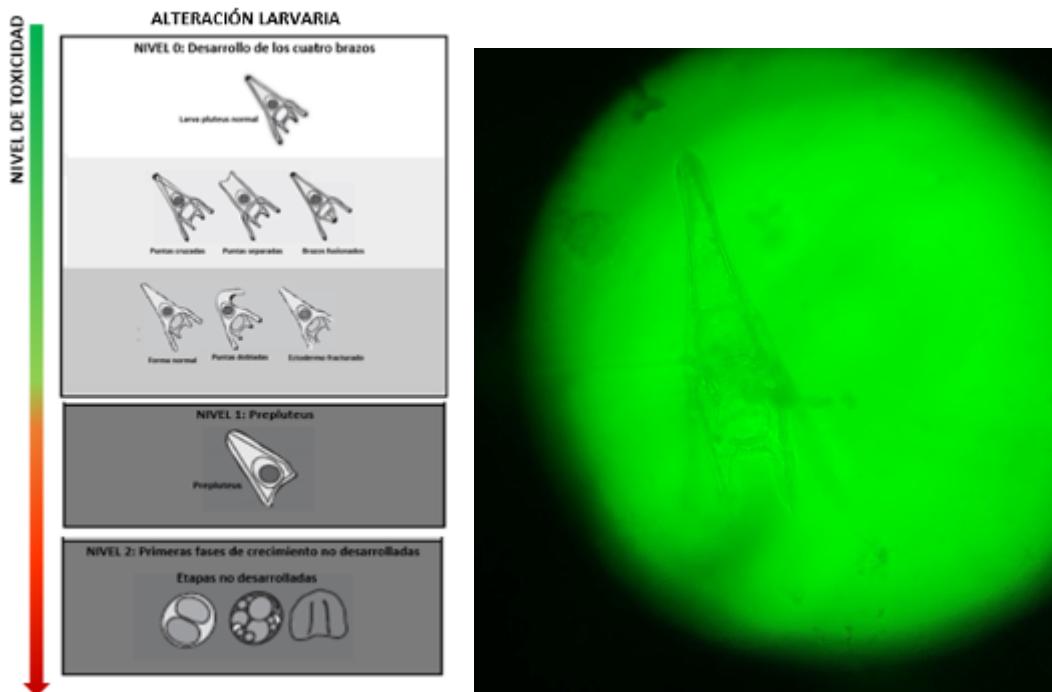


Figura 18. (a) Niveles de toxicidad analizados (b) vista al microscopio de un embrión con desarrollo de cuatro brazos.

3.7 Tratamiento de datos del Ensayo de ecotoxicidad

Los datos obtenidos fueron tratados por medias, verificándose primero para determinar la normalidad de la varianza con el método de Shapiro-Wilk y su homogeneidad con el método de Levene. Asimismo, los valores medios para los tratamientos se comparan mediante el análisis de varianza (ANOVA) seguido del método de Dunnett para encontrar diferencias significativas entre el blanco y el resto de las muestras analizadas. Esta prueba permite crear intervalos de confianza para las diferencias entre las medias de cada nivel de factor y las medias de un grupo de control. El nivel de significancia aplicado para estas diferencias fue del 95% ($p \leq 0.05$).

El análisis de la diferencia significativa entre muestras se ha realizado con el software *SPSS (Statistical Package for the Social Sciences)*.

La concentración efectiva EC₅₀, definida como la concentración de una sustancia en un medio que se espera que se produzca un cierto efecto en el 50% de los organismos testados de una población bajo ciertas condiciones (IUPAC, 1993), se calcula a partir de los diferentes resultados de embriogénesis para los diferentes porcentajes de lixiviados. Las concentraciones efectivas se definieron como las concentraciones de efluentes o sustancias a las que se observa el 50% de larvas sin el desarrollo de los cuatro brazos. Estos parámetros se calcularon mediante curvas de dosis-respuesta que se ajustaban bien llevando a cabo un análisis de regresión no lineal con la ayuda del programa estadístico *GraphPad Prism*, que normaliza los datos a una distribución normal ya que sino no podría realizarse la regresión requerida para el cálculo de los parámetros de interés.

4. Resultados

4.1 Revisión bibliográfica

Se ha revisado 44 trabajos en lo que se desarrollan y evalúan diferentes materiales activados alcalinamente y cuyas principales características se recogen en el Tabla 1 del Anexo.

En líneas generales, los artículos revisados presentan las composiciones químicas, las características microestructurales obtenidas en morteros y pastas generados a partir de las diferentes materias primas estudiadas, regulando la relación entre componentes, y, analizan las diferentes propiedades y comportamientos mecánicos de interés según la aplicación y materia prima empleada.

Los materiales activados alcalinamente son una alternativa muy reciente y se carece de estudios plenamente desarrollados sobre el posible impacto medioambiental que pudiese suponer el empleo de los mismos como materiales de construcción, y más concretamente sobre medio marino. La mayoría de los artículos revisados se centran en

el estudio de las posibles características microestructurales óptimas obtenidas regulando las posibles relaciones/concentraciones de compuestos que los componen. Centrando el estudio en el impacto medioambiental, se han revisado artículos en los que se emplean diferentes ensayos de lixiviación o de movilidad y distribución de contaminantes, generalmente metales pesados e iones. Los artículos que emplean ensayos de lixiviación, distinguen entre el ensayo UNE EN-12457-2 y el TCLP, incluso el ensayo de origen Australiano ASLP que no es comparable con los resultados obtenidos en este estudio (Tabla 2 de Anexo).

Generalmente todas las especies contaminantes que contienen los materiales activados alcalinamente que se analizan en los artículos no movilizan metales, aunque hay casos en los que elementos como Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, o Th pueden generar algún problema de contaminación pese a no sobrepasar los valores límites establecidos en la Normativa establecida.

Como los productos generados se pretenden evaluar medioambientalmente con el fin de emplearlos como materiales de construcción en el medio marino, se ha realizado una búsqueda bibliográfica sobre bioensayos a productos activados alcalinamente para poder evaluar técnicamente y comparar los resultados obtenidos con los obtenidos en la literatura pero no se obtuvieron resultados.

4.2 Caracterización de materias primas y productos

El primer paso de la metodología experimental, ha sido recibir, acondicionar y caracterizar las muestras de materias primas y productos a estudiar. Antes de proceder a su ensayo se debe calcular el grado de humedad existente en las diferentes muestras de materias primas empleadas en la elaboración de las probetas de material activado alcalinamente.

Las materias primas empleadas no perdieron peso durante el ensayo por lo que facilitaron el trabajo posterior ya que no presentaban humedad pese a haber estado almacenadas durante un tiempo. Se destaca entonces que los residuos empleados como materias primas eran aproximadamente **100% residuo seco**.

4.3 Ensayo de lixiviación UNE EN-12457-2

Los resultados obtenidos tras el ensayo de equilibrio son las características de lixiviación en términos de pH y conductividad a temperatura ambiente. Se clasifican distinguiendo entre, por un lado, materias primas y productos generados a partir de las mismas y, por otro, el líquido lixiviante empleado para el ensayo, siendo agua desionizada y agua de mar filtrada por 0.22 µm. Los resultados se representan en gráficos de barras.

Las **materias primas** empleadas en la elaboración de las probetas de material activado alcalinamente se ensayaron en agua desionizada con el fin de enviar una muestra del lixiviado para analizar el contenido de compuestos contaminantes a nivel de trazas, que podría llegar a ser nocivos para el medioambiente. Debido a los retrasos ocasionados por la pandemia ha sido imposible realizar los análisis de los lixiviados, por lo que se muestran tan solo los datos de pH y conductividad obtenidos.

En cuanto al comportamiento durante la filtración, todos lixiviados de las materias primas decantaron bien en general. Las muestras que más tiempo tardaron en filtrar fueron el Caolín y el Vidrio. Es curioso que el lixiviado de Escoria poseía un ligero tono verdoso.

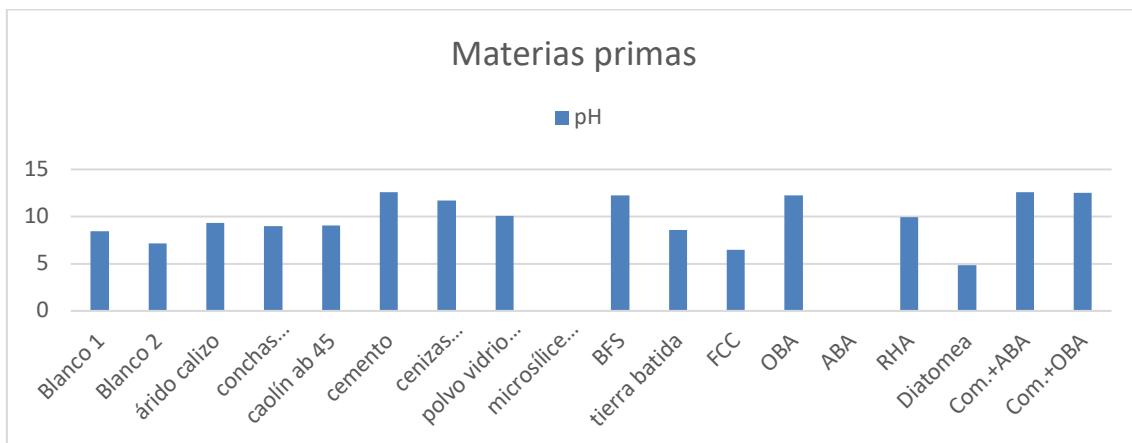


Figura 19. pH materias primas.

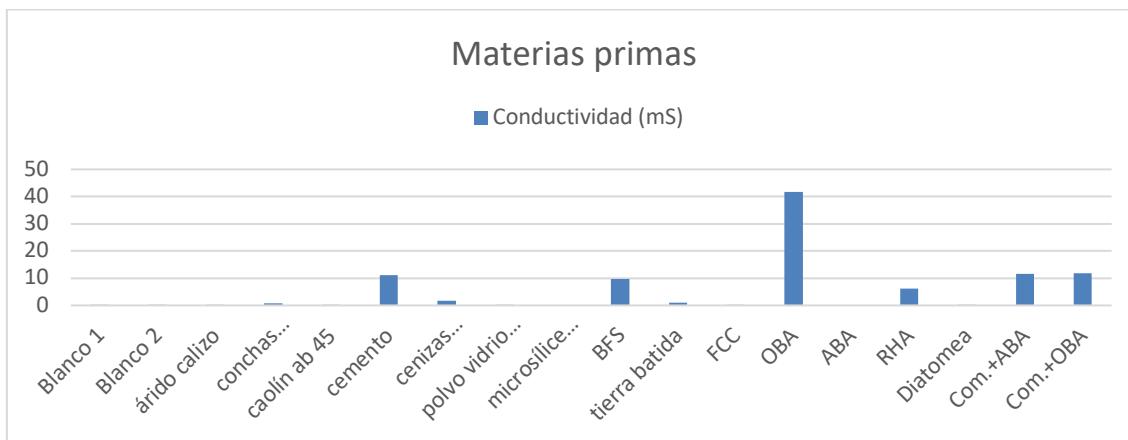


Figura 20. Conductividad materias primas.

Los pH obtenidos para los lixiviados de las materias primas, varían entre 5 y 12,6, según el tipo de material utilizado, aportando la mayoría de las materias primas un pH básico. De los datos de conductividad de los lixiviado se deduce la cantidad de elementos que son lixiviados al medio por los materiales, cuanto mayor sea su concentración, mayor será la conductividad que presenta ese medio, si bien, no puede conocerse que elementos o contaminantes son los que aportan la conductividad sin un análisis químico. Los materiales que más lixivian son las cenizas de hueso de aceituna, seguido por el cemento, las escorias, y las mezclas de escoria con cenizas.

Las probetas de **productos** estudiados se ensayaron tanto en agua desionizada (con el mismo fin que las materias primas) como en agua de mar de La Maruca filtrada por 0.22 µm, con el fin de preparar los lixiviados requeridos para realizar el ensayo de ecotoxicidad de embriogénesis con erizos de mar característicos de la zona. Se representan en el mismo gráfico los ensayos en ambos líquidos lixiviantes para observar la diferencia.

En cuanto al comportamiento durante la filtración, todos los productos estudiados decantaron bien en general. Las muestras que más tiempo tardaron en filtrar fueron. Es curioso que el lixiviado del producto CS era ligeramente espumoso.

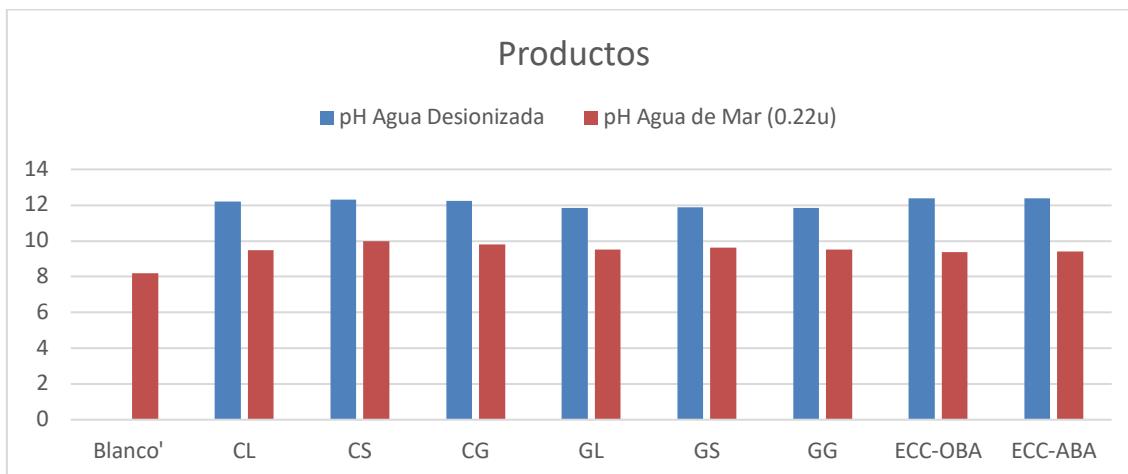


Figura 21. pH productos.

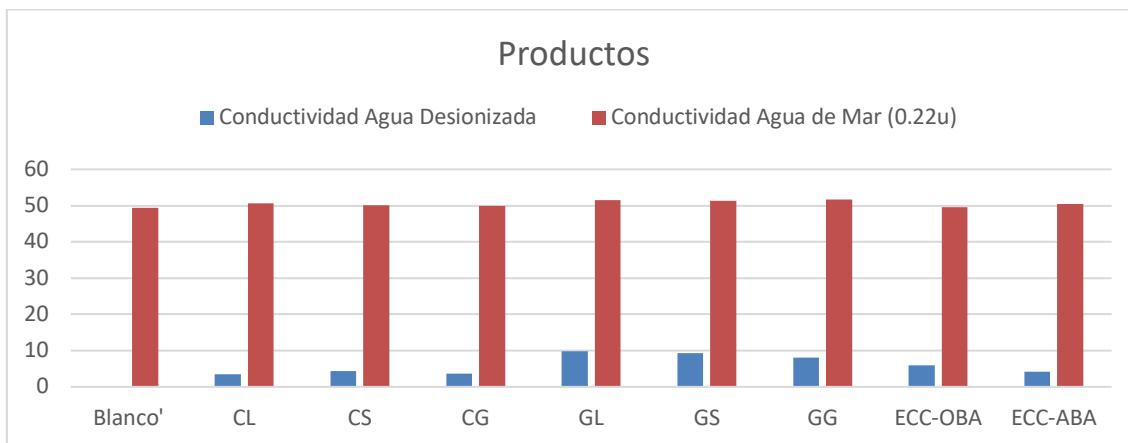


Figura 22. Conductividad productos.

En este caso el comportamiento de cada producto está fuertemente ligado al tipo de líquido lixiviante utilizado. Respecto al pH, si se comparan los cementos activados alcalinamente (GL, GS, GG), respecto a sus referencias producidas con cemento (CL, CS, CG), se observa que el comportamiento es muy similar, tanto en agua desionizada como en agua de mar, siendo los pH de los lixiviados con agua de mar inferiores respecto a los de los lixiviados con agua desionizada. En cuanto a las conductividades, si bien los lixiviados en agua de mar presentan una conductividad muy similar, y muy cercana a la del blanco, cuando se compara la de los lixiviados de agua desionizada, aquellos asociados a los materiales activados alcalinamente son muy superior a los de los productos de referencia con base cemento.

4.4 Estudios previos para la aplicación del ensayo de embriogénesis

Con el fin de poder determinar ciertas variables del posterior ensayo de ecotoxicidad de embriogénesis con seres vivos como son los erizos de mar, se realizó un ensayo previo de embriogénesis empleando solamente agua de mar, sin lixiviado, y cambiando una serie de variables del estudio para garantizar el ‘éxito’ de fecundación y desarrollo de las larvas formadas. Esto surgió al existir problemas en el desarrollo de los blancos en un ensayo de embriogénesis realizado anteriormente.

El ensayo de embriogénesis se siguió según el guion establecido por Garmendia. (Garmendia et al., 2009) a excepción de las variables seleccionadas. Para ello, se recogieron muestras de agua de mar provenientes, (1) del Museo Marítimo de Santander, filtrada por una torta de rocas y arenas naturales características de la Bahía, se deja decantar mínimo 2 horas y es filtrada de nuevo por un cartucho de 0.6 µm y, (2) del medio marino natural donde se extraen los erizos de mar (La Maruca). Se ha realizado en ensayo distinguiendo entre agua de mar sin filtrar, agua de mar filtrada por 0.45 µm y agua de mar filtrada por 0.22 µm. Las otras variables que se estudiaron fueron la cantidad y forma de añadir el formol (0.8 y 0.5 mL) y, la cantidad de oocitos (500 y 300). Se realizaron cuatro réplicas de las muestras.

Tabla 3. Variables de estudio.

Variables	Valores posibles de las variables		
Agua	Museo Marítimo	La Maruca	
Filtro (µm)	0,22	0,45	sin filtro
Formol administrado	0,8 mL	0,5 mL	
Población oocitos	500 huevos/20 mL	300 huevos/20 mL	

En primer lugar, se ha caracterizado las muestras de agua de mar utilizadas. Estos líquidos poseen diferentes grados de salinidad y diferente carácter de lixiviación en términos de pH y conductividad.

Agua recogida en el Museo Marítimo:

-**Sin filtrar:** Salinidad = 34‰ ; pH = 7,36 ; conductividad= 38 mS

-**Filtro 0.45 µm:** Salinidad = 27‰ ; pH = 7,8 ; conductividad= 40,8 mS

-**Filtro 0.22 µm:** Salinidad = 25‰ ; pH = 7,95 ; conductividad= 39,8 mS

Agua recogida en La Maruca:

-**Sin filtrar:** Salinidad = 40‰ ; pH = 8,19 ; conductividad= 50 mS

-**Filtro 0.45 µm:** Salinidad = 35‰ ; pH = 8,2 ; conductividad= 48,9 mS

-**Filtro 0.22 µm:** Salinidad = 34‰ ; pH = 8,2 ; conductividad= 50,2 mS

A continuación, se muestran la denominación de los ensayos y las variables fijadas en cada uno de ellos.

Tabla 4. Explicación muestras.

Denominación	Nº	Agua	Filtro (µm)	Formol administrado	Población
mm045C	1	Museo marítimo	0,45	0,8	500
mm045-0,8C	2	Museo marítimo	0,45	0,5	500
mm045-DC	3	Museo marítimo	0,45	0,8	300
mm-C	4	Museo marítimo	0,22	0,8	500
mm-0.8C	5	Museo marítimo	0,22	0,5	500
mm-DC	6	Museo marítimo	0,22	0,8	300
mm0,22-C	7	Museo marítimo	sin filtrar	0,8	500
mm0,22-0.8C	8	Museo marítimo	sin filtrar	0,5	500
mm0.22-DC	9	Museo marítimo	sin filtrar	0,8	300
m045-C	10	La Maruca	0,45	0,8	500
m0.45-0.8C	11	La Maruca	0,45	0,5	500

m0.45-DC	12	La Maruca	0,45	0,8	300
m0.22-C	13	La Maruca	0,22	0,8	500
m0.22-0.8C	14	La Maruca	0,22	0,5	500
m0.22-DC	15	La Maruca	0,22	0,5	300
MC	16	La Maruca	sin filtrar	0,8	500
M-0.8C	17	La Maruca	sin filtrar	0,5	500
m-DC	18	La Maruca	sin filtrar	0,8	300

En las Figuras 23 y 24 se pueden apreciar los resultados del ensayo para todas las medias de las muestras. En la Figura 23 se recogen los resultados en base a 3 niveles de toxicidad (no hay esqueletos en los resultados). En la Figura 24 se recogen los resultados en base a la presencia o no de patas bien formadas y se señalan las desviaciones estándar de las muestras.

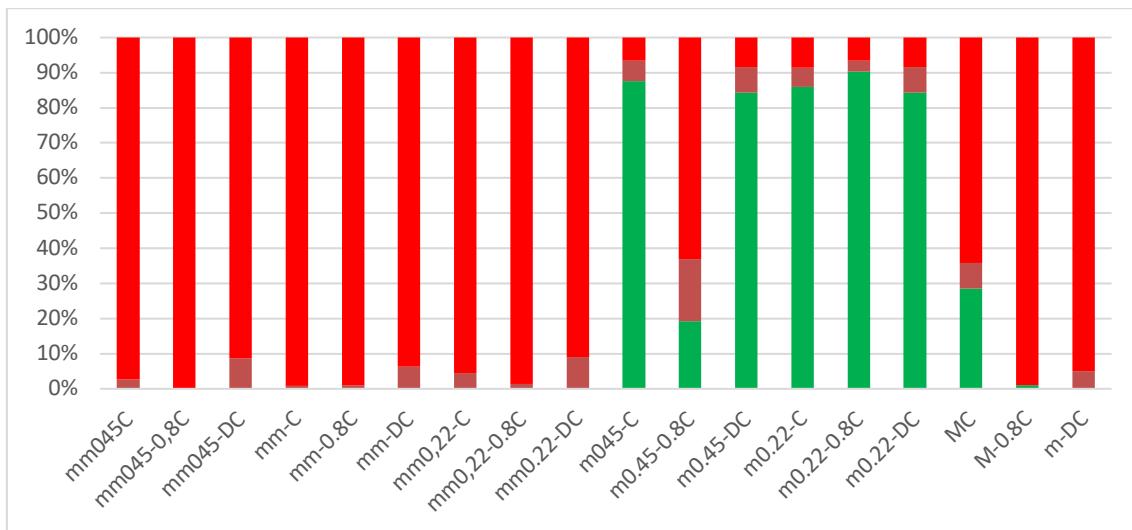


Figura 23. Resultados para el estudio previo de variables en 3 niveles.

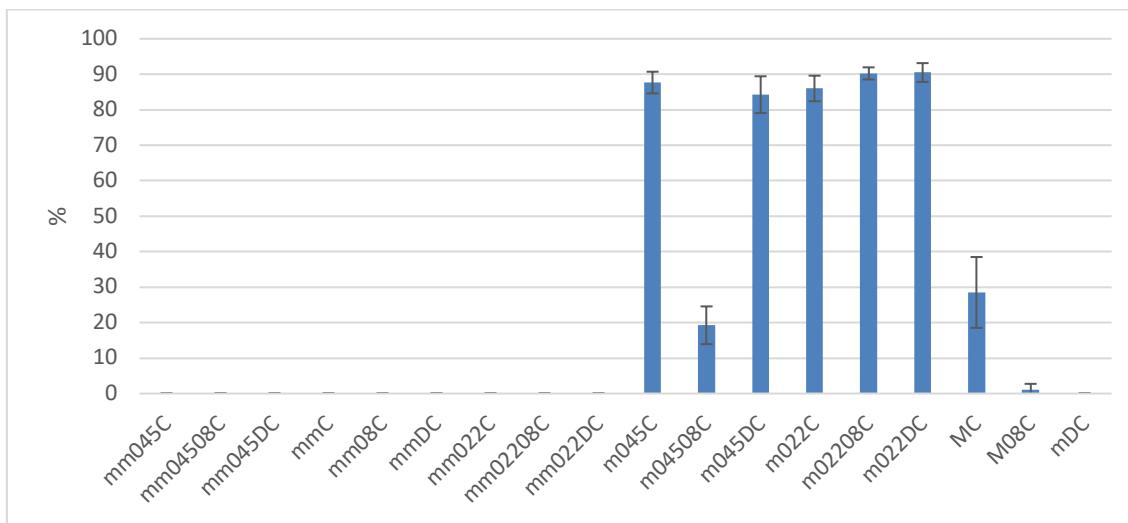


Figura 24. Resultados para la puesta a punto en 2 niveles (desarrollo o no de 4 patas).

Como se observa en la Figura 24, los ensayos realizados con agua del museo marítimo no dan lugar a embriones con crecimiento de sus cuatro patas, cosa que no ocurre con el agua recogida directamente en La Maruca. Los resultados obtenidos muestran un gran impacto del agua de mar empleada para el desarrollo de los embriones de erizo de mar, hay que tener en cuenta que estas dos aguas corresponden a entornos muy diferentes y han sido pretratadas de diferentes maneras, son muchas las variables que se introducen y a las que esto puede haber sido debido; además señalan la importancia del filtrado en el uso del agua de mar; siendo las muestras de agua de mar de La Maruca, que han sido filtradas las que presentan mayor calidad en el desarrollo.

En la Figura 25 se muestran los resultados de las muestras que dieron alta tasa de éxito con las diferencias significativas señaladas. La numeración corresponde a las muestras detalladas en la Tabla 4, y el número que aparece encima de cada barra señala las muestras que tienen diferencias significativas con esa muestra, esto significa que, a parte del filtrado en si y factores que afectan al agua de mar, el resto de variables no parecen influir en el resultado del desarrollo de los embriones de erizos de mar.

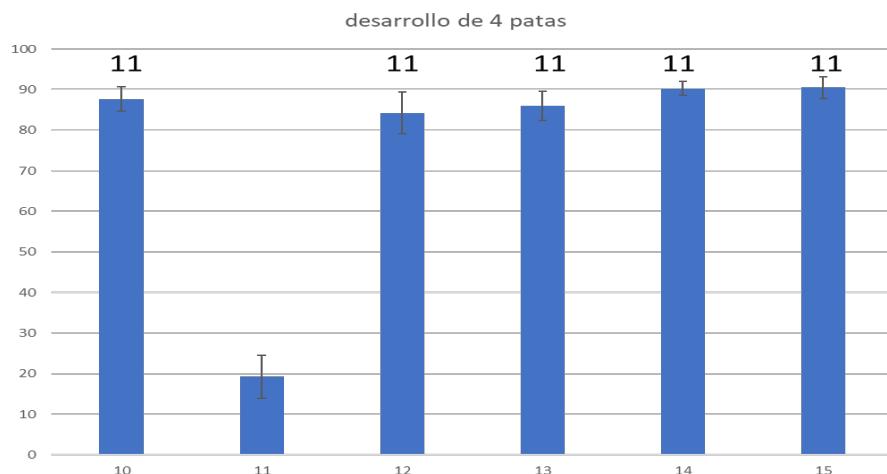


Figura 25. Resultados puesta a punto ANOVA.

4.5 Ensayo de ecotoxicidad de embriogénesis del erizo de mar

Se ha realizado el ensayo de embriogénesis a los 8 productos desarrollados, así como a un blanco que se utiliza como referencia. Se ha seguido la metodología desarrollada por Garmendia et al., 2009, y explicado detalladamente en el capítulo de materiales y métodos, y se han fijado las variables de tipo de agua de mar, tamaño de poro del filtro utilizado para el agua de mar que se utiliza en los ensayos de lixiviación, cantidad de formol y número de óvulos obtenidas como óptimas en los estudios previos.

Los resultados de embriogénesis para las diferentes diluciones de cada uno de los lixiviados de los materiales activados alcalinamente presentan el número de larvas sin desarrollar y su comparación con el blanco (Figuras 26 y 27). El asterisco sobre alguna de las barras indica una diferencia significativa al nivel del 95% ($p<0.05$) entre los resultados de embriogénesis para esa muestra y el blanco. El desarrollo larvario se ve afectado a medida que aumenta la concentración de lixiviado en las muestras.

Los resultados obtenidos del muestreo se muestran en base a tres niveles de toxicidad por la eventualidad de que, a pesar de que el día en el que fijan los embriones con formol, estos tienen esqueletos (muy claro y definido en los blancos, por ejemplo), lo que nos permitiría utilizar cinco niveles de toxicidad, en el momento del conteo estos esqueletos habían desaparecido. El comportamiento es similar al observado para otros materiales de construcción mostrando una fuerte tendencia a alterar el desarrollo

normal de los embriones de erizo de mar a altas concentraciones de estos materiales, siendo **GG** el menos contaminante y **CS** y **GS** los que más afectan al desarrollo embrionario.



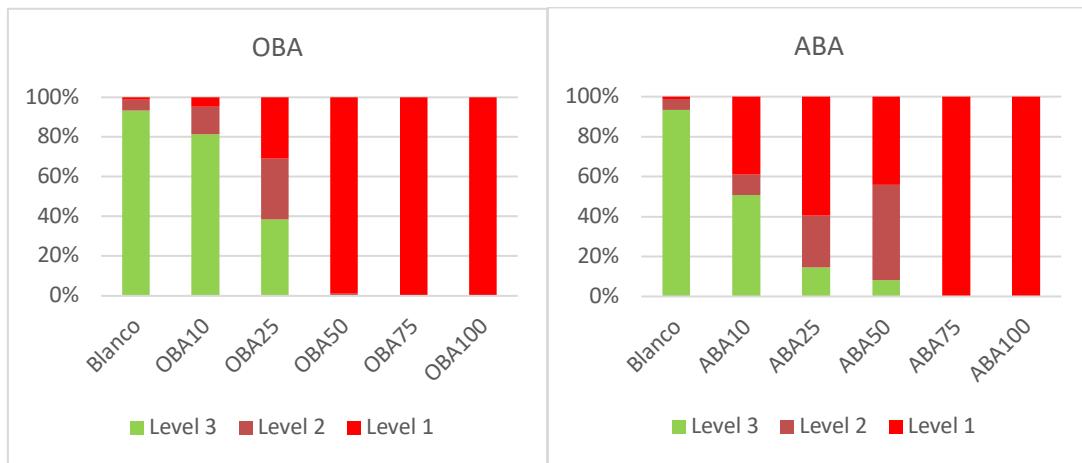


Figura 26. Resultados embriogénesis diferentes productos.

En la Figura 27 se observan los resultados de todas las muestras en base al apropiado desarrollo de las 4 patas (desviación estándar). Los asteriscos hacen referencia a la diferencia significativa entre las diferentes muestras y el blanco. Estos datos se han obtenido aplicando un ANOVA.

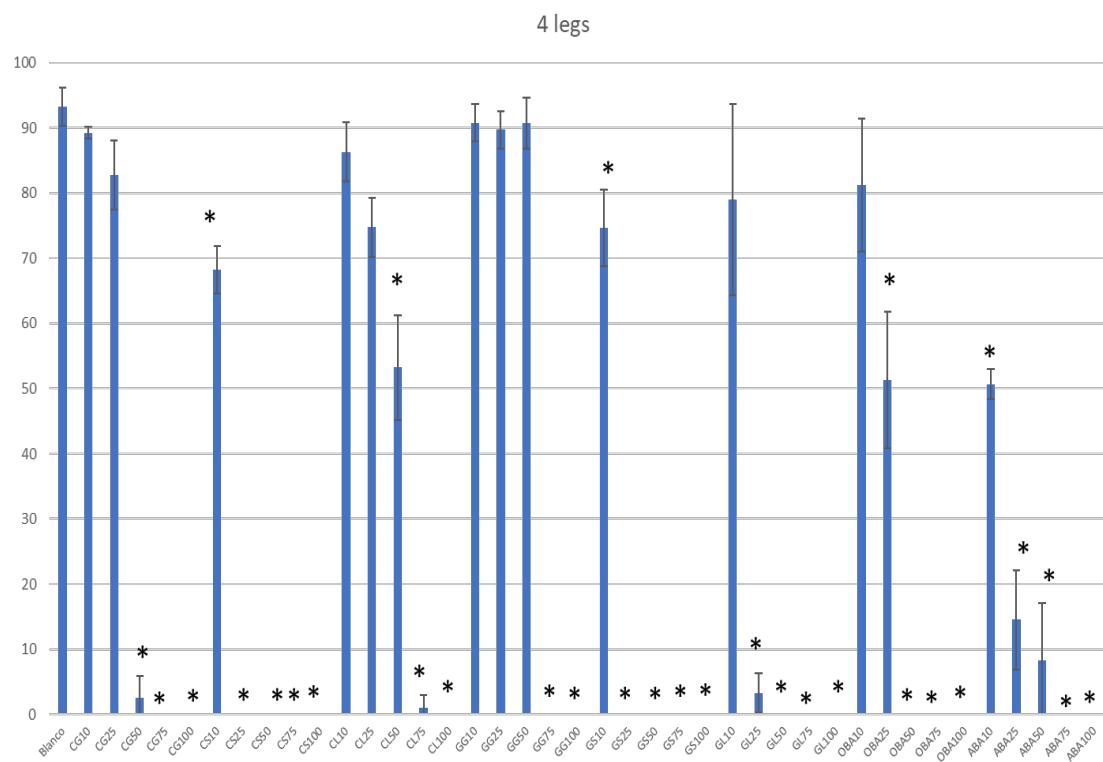


Figura 27. Resultados embriogénesis aplicando ANOVA.

En los resultados obtenidos se aprecian diferencias significativas con el blanco para la mayor parte de las muestras, esto quiere decir que los lixiviados, excepto los obtenidos usando CG, CL y GG, presentan efectos tóxicos a concentraciones muy bajas de lixiviado, del 10 al 25 %; CG y CI presentan diferencias significativas a partir del 25-50% y GG presenta un bajo impacto a bajas concentraciones (mostrando alto desarrollo embrionario) pero muestra un impacto tóxico para concentraciones por encima del 50%. En la tabla cd aparecen los valores de EC50 para los diferentes lixiviados , aunque corresponden a un ajuste de normalización los intervalos de confianza de estos valores son muy altos, por lo que pueden dar una idea de la toxicidad de estos elementos; pero se necesitaría de un estudio más robusto para validar estos datos de manera estadística. Por otro lado se aprecia que los valores se ajustan a los deducidos de las diferencias significativas de la Figura 27. La EC50 representa la cantidad, o concentración en este caso, que es necesaria de cada lixiviado para generar el efecto estudiado en la mitad de la población, así pues, los datos señalan una mayor cantidad de GG, seguido de CL y CG necesaria para este efecto por lo que serían menos tóxicos que el resto de lixiviados. Por el lado contrario GS y CS, ambos materiales fabricados con conchas de animales marino, son los materiales que producen mayor efecto tóxico en el desarrollo embrionario de los erizos de mar

Tabla 5. Resultados EC50 de los diferentes productos.

	CG	CS	CL	GG	GS	GL	ECC-OBA	ECC-ABA
EC50	25,89	11,21	39,75	56,73	11,21	11,66	13,69	15,21

5. Conclusiones

Una vez desarrollado el estudio de evaluación de impacto ambiental durante el empleo de residuos como materias primas en la generación de materiales activados alcalinamente para su posterior uso como material de construcción, concretamente en medio marino, se puede desglosar:



En cuanto a la revisión bibliográfica, cabe destacar que se trata de un tema relativamente novedoso en el que se carece de suficiente información en cuanto a la evaluación medioambiental del empleo de estos materiales. Esto implica no poder realizar una comparación entre la información revisada y los resultados obtenidos en el laboratorio. Los resultados bibliográficos más destacables muestran que aunque existen elementos contaminantes en los lixiviados como V, Co, Pb, o Cd, que presentan mayor movilidad que otros, las concentraciones de los mismos generalmente se encuentran por debajo del límite de no peligrosidad de la Directiva 1999/31/CEE lo que simula un ambiente marino no contaminado, pero cuyo empleo puede afectar de manera negativa en el entorno estudiado.

Se han realizado ensayos de lixiviación para los diferentes productos y materias primas empleadas, tanto con agua desionizada como de mar, en este caso tan solo para los productos. Los valores de pH y conductividades muestran que la lixiviación es especialmente importante en el caso de las materias primas formadas por cenizas, y para el cemento; en el caso de los productos muestran mayor conductividad los materiales activados alcalinamente frente a los materiales de referencia con base cemento.

En cuanto a la puesta a punto del ensayo de embriogénesis, se requirió la necesidad de realizar un estudio previo sobre algunas variables del experimento para optimizar las condiciones del proceso. Se determinó que tipo de agua de mar utilizada, como el método de filtrado son dos variables clave. Los resultados obtenidos muestran mucho mejor desarrollo para los embriones de erizo de mar expuestos al agua de La Maruca que al agua del Museo Marítimo. Esta diferencia puede venir motivada por la diferencia del agua en cuanto a contaminación, salinidad y microorganismos o por el tratamiento sufrido. El filtrado resulta afectar significativamente al desarrollo de los erizos de mar. Por otro lado, tanto la cantidad de formol, como la población, tienen un menor impacto en este desarrollo.

En cuanto al estudio de la embriogénesis del erizo de mar en materiales alcalinos, se concluye que el comportamiento es similar al de otros materiales de construcción mostrando una fuerte tendencia a alterar el normal desarrollo de los embriones a altas

concentraciones de lixiviado, siendo GG el producto menos contaminante y, CS y GS los más contaminantes. Estos productos CS y GS están compuestos principalmente por arena caliza y conchas marinas, lo que puede implicar su potencial efecto nocivo durante el desarrollo de estos seres vivos. Cabe destacar el posible efecto del tipo de Formol empleado sobre la conservación de los exoesqueletos de los embriones desarrollados en las muestras, determinando el efecto toxicológico (malformaciones y aniquilación) de los lixiviados de los diferentes materiales de construcción.

Los resultados obtenidos durante la batería de ensayos empleados en esta evaluación de impacto ambiental señalan el potencial efecto tóxico que implica el empleo de estos nuevos materiales activados alcalinamente en medios marinos, lo que requiere de estudios e investigaciones futuras que se centren en el posible efecto medioambiental durante el empleo de estos productos como materiales de construcción alternativos al cemento.

6. Referencias

- Bouzón, N., Payá, J., Borrachero, M. V., Soriano, L., Tashima, M.M., Monzó, J., 2014. Replaced rice husk ash / NaOH suspension for preparing alkali activated binders. Mater. Lett. 115, 72–74. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.001>
- Camacho, C., Rocha, A.C., Barbosa, V.L., Anacleto, P., Carvalho, M.L., Rasmussen, R.R., Sloth, J.J., Almeida, C.M., Marques, A., Nunes, M.L., 2018. Macro and trace elements in *Paracentrotus lividus* gonads from South West Atlantic areas. Environ. Res. 162, 297–307. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.01.018>
- Carballeira, C., De Orte, M.R., Viana, I.G., Carballeira, A., 2012a. Implementation of a minimal set of biological tests to assess the ecotoxic effects of effluents from land-based marine fish farms. Ecotoxicol. Environ. Saf. 78, 148–161. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.11.022>
- Carballeira, C., Ramos-Gómez, J., Martín-Díaz, L., DelValls, T.A., 2012b. Identification of specific malformations of sea urchin larvae for toxicity assessment: Application to marine pisciculture effluents. Mar. Environ. Res. 77, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.01.001>

Chen, C.T., Nguyen, H.A., Chang, T.P., Yang, T.R., Nguyen, T.D., 2015. Performance and microstructural examination on composition of hardened paste with no-cement SFC binder. *Constr. Build. Mater.* 76, 264–272.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.032>

Moraes Pinheiro S.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.

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

Fichet, D., Miramand, P., 1998. Vanadium toxicity to three marine invertebrates larvae: *Crassostrea gigas*, *Paracentrotus lividus* and *Artemia salina*. *Chemosphere* 37, 1363–1368. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00118-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00118-0)

Garmendia, J.M., Menchaca, I., Belzunce, M.J., Revilla, M., 2009. Induction to maturation of the sea urchin *Paracentrotus lividus* (Lamarck , 1816) under laboratory conditions 3330. <https://doi.org/10.1080/09593330903200744>

Gharred, T., Ezzine, I.K., Naija, A., 2015. Assessment of toxic interactions between deltamethrin and copper on the fertility and developmental events in the Mediterranean sea urchin , *Paracentrotus lividus*. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4407-8>

Khosrovyan, A., Rodríguez-romero, A., Salamanca, M.J., Valls, T.A. Del, Riba, I., Serrano, F., 2013. Comparative performances of eggs and embryos of sea urchin (*Paracentrotus lividus*) in toxicity bioassays used for assessment of marine sediment quality. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 204–209.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.006>

Moraes, J.C.B., Tashima, M.M., Akasaki, J.L., Melges, J.L.P., Monzó, J., Borrachero, M. V, Soriano, L., Payá, J., 2016. Increasing the sustainability of alkali-activated binders : The use of sugar cane straw ash (SCSA). *Constr. Build. Mater.* 124, 148–154.



<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.090>

Morroni, L., Sartori, D., Costantini, M., Genovesi, L., Magliocco, T., Ruocco, N., Buttino, I., 2019. First molecular evidence of the toxicogenetic effects of copper on sea urchin *Paracentrotus lividus* embryo development. Water Res. 160, 415–423.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.062>



7. Anexo

Tabla 6. Artículos recogidos durante la revisión bibliográfica.

Nº	Nombre de artículo	Revista	Año	Activador	Precursor	Ensayo lixiviación	Autor
1	The compressive strength and microstructure of Alkali-activated binary cements developed by combining ceramic sanitaryware with fly ash or blast furnace slag	Minerals	2018	Blast furnace slag	Fly ashes		Cosa, J., Soriano, L., Borrachero, M.V., (...), Payá, J., Monzó, J.M.
2	Olive-stone biomass ash (OBA): An alternative alkaline source for the blast furnace slag activation	ScienceDirect (El sevier)	2018	Blast furnace slag	Olive-stone biomass ash	X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and mercury intrusion porosimetry (MIP).	de Moraes Pinheiro, S.M., Font, A., Soriano, L., (...), Borrachero, M.V., Payá, J.
3	Design and properties of 100% waste-based ternary alkali-activated mortars: Blast furnace slag, olive-stone biomass ash and rice husk ash	ScienceDirect (El sevier)	2019	Blast furnace slag	Olive-stone biomass ash + rice husk ash	Microstructural characterization	Font, A., Soriano, L., de Moraes Pinheiro, S.M., (...), Borrachero, M.V., Payá, J.
4	A 100% waste-based alkali-activated material by using olive-stone biomass ash (OBA) and blast furnace slag (BFS)	ScienceDirect (El sevier)	2017	Blast furnace slag	Olive-stone biomass ash	Thermogravimetric studies	Font, A., Soriano, L., Moraes, J.C.B., (...), Borrachero, M.V., Payá, J.
5	Olive biomass ash as an alternative activator in geopolymmer formation: A study of strength, durability, radiology and leaching behaviour	ScienceDirect (El sevier)	2019	Blast furnace slag	Olive-stone biomass ash	radiological and leaching studies	Alonso, M.M., Gascó, C., Morales, M.M., (...), Zamorano, M., Puertas, F.
6	Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO ₂ /Na ₂ O and H ₂ O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure	ScienceDirect (El sevier)	2013	Spent FCC catalyst	???	X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis	Tashima, M.M., Akasaki, J.L., Melges, J.L.P., (...), Payá, J., Borrachero, M.V.
7	Rice husk ash as a source of silica in alkali-activated fly ash and granulated blast furnace slag systems	CSIC	2013	Blast furnace slag	Rice husk ash	XRD	Mejía, J.M., Mejía de Gutiérrez, R., Puertas, F.



8	Mechanical performance of cementitious binary systems (Portland cement-fly ash-blast furnace slag)	Revista latinoamericana de metalurgia y materiales	2016	Blast furnace slag	Fly ashes	Fluorescence analysis	Cárdenas Pulido, J., Lizarazo-Marriaga, J., Aperador Chaparro, W.
9	Leaching of monolithic and granular alkali activated slag-fly ash materials, as a function of the mixture design (CHINO)	ScienceDirect	2017	Blast furnace slag	Fly ashes	Leaching test	Keulen, A., van Zomeren, A., Dijkstra, J.J.
10	Thermal property of geopolymers ceramics based on fly ash-blast furnace slag	Korean Journal of Materials Research	2016	Blast furnace slag	Fly ashes	X-ray diffraction, thermal property and microstructure	Kim, J.-H., Nam, I.-T., Park, H., Kim, K.-N.
11	Rheology of Cementitious Materials: Alkali-Activated Materials or Geopolymers	MATEC	2018	Blast furnace slag	Waterglass// NaOH or NaOH/Na ₂ CO ₃	-	Puertas, F., Alonso, M.M., Gismera, S., Lanzón, M., Blanco-Varela, M.T.
12	Optimization and characterization of cast in-situ alkali-activated pastes by response surface methodology	ScienceDirect (El sevier)	2018	Blast furnace slag	Fly ashes	Fourier transform infrared (FT-IR) spectra	Mohammed, B.S., Haruna, S., Mubarak bn Abdul Wahab, M., Liew, M.S.
13	Using in-situ observation to understand the leaching behavior of Portland cement and alkali-activated slag pastes	ScienceDirect (El sevier)	2019	Blast furnace slag	??	Leaching in NH ₄ Cl solution	Jia, Z., Cao, R., Chen, C., Zhang, Y.
14	Immobilization of Sr ²⁺ , Bi ³⁺ and Zn ²⁺ in alkali-activated materials based on blast furnace slag and fly ash	Scientific	2017	Blast furnace slag	Fly ashes	SEM, EDS and leaching test (Sr ²⁺ , Bi ³⁺ , Zn ²⁺)	Koplík, J., Solný, T., Kalina, L., Másilko, J.
15	Fly ash and zinc slag blended geopolymer: Immobilization of hazardous materials and development of paving blocks	ScienceDirect (El sevier)	2020	Blast furnace slag	Fly ashes	TCLP	Nath, S.K.
16	An assessment of Mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements	ScienceDirect (El sevier)	2012		Fly ashes	Mercury leaching	Donatello, S., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A.
17	Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd ²⁺ , Pb ²⁺ and Zn ²⁺) and anions (AsO ₄ ³⁻ and Cr ₂ O ₇ ²⁻) in wastes-based geopolymers	ScienceDirect (El sevier)	2020	Blast furnace slag		Cd ²⁺ , Pb ²⁺ and Zn ²⁺ leaching	Ji, Z., Pei, Y.



18	Immobilization of Cr ⁶⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ and Pb ²⁺ in alkali-activated slag binders	ScienceDirect (El sevier)	2002	Blast furnace slag		Cr ⁶⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ and Pb ²⁺ leaching	Kirkpatrick, T.J., Weyers, R.E., Anderson-Cook, C.M., Sprinkel, M.M.
19	Leaching of F-type fly Ash Based Geopolymers	ScienceDirect (El sevier)	2012		Fly ashes	As, Hg leaching	Arioz, E., Arioz, O., Mete Kockara, O.
20	Stabilization of lead bearing sludge by utilization in fly ash-slag based geopolymer	ScienceDirect (El sevier)	2019	Blast furnace slag	Fly ashes	TCLP	Ababneh, F.A., Alakhras, A.I., Heikal, M., Ibrahim, S.M.
21	One-part blast furnace slag mortars activated with almond-shell biomass ash: A new 100% waste-based material	ScienceDirect (El sevier)	2020	Almond biomass ash		mechanical and thermogravimetric tests	Lourdes Sorianoa Alba Fonta Mauro M. Tashima José Monzó María Victoria Borrachero Jordi Payá
22	Potential of Using Industrial Wastes for Production of Geopolymer Binder as Green Construction Materials	ScienceDirect (El sevier)	2019	Rice husk ash	Fly ashes	silica content, diffusion of Calcium ions and compositions of Alkali activator. The particle size distribution, the chemical composition, mineralogy, bond environment, of binder particles and effective immobilization of heavy metals of hydrated binder pastes	Areej T.Almalkawia Anagi Balchandrab Parviz Soroushian
23	Comparison of alkali and silica sources in one-part alkali-activated blast furnace slag mortar	ScienceDirect (El sevier)	2018	BFS		compressive strength	Tero Luukkonen*, Zahra Abdollahnejad, Juho Yliniemi, Paivo Kinnunen, Mirja Illikainen
24	Environmentally benign production of one-part alkali-activated slag with calcined oyster shell as an activator	ScienceDirect (El sevier)	2020	Oyster shell		mechanical properties and microstructural characteristics	Yang, B., Jang, J.G.
25	Agricultural wastes preparation, management, and applications in civil engineering: a review	Journal of Material Cycles and Waste Management	2019	Rice husk ash		preparation steps and techniques for activation of rice husk ash	Nguyen, H., Jamali Moghadam, M., Moayedi, H.



26	Quantitative Assessment of Alkali-Activated Materials: Environmental Impact and Property Assessments	Journal of Infrastructure Systems	2020	BFS		robust assessments, mechanical and material properties were determined. GHG emissions, embodied energy, and nitrogen oxides (NOx), sulfur oxides (SOx), carbon monoxide (CO), and lead (Pb) emissions	Cunningham, P.R., Miller, S.A.
27	Geopolymers, inorganic polymers, alkali-activated materials and hybrid binders from bauxite residue (red mud) – Putting things in perspective	Journal of Cleaner Production	2020	Bauxite residue		radioactivity, leaching, legislation	Hertel, T., Pontikes, Y
28	CiteSpace-based visualization analysis on mappings of alkali-activated cementitious materials in the field of engineering research	Case Studies in Construction Materials	2020		fly ash, slag and metakaolin	intensify cooperation and improve practical engineering applications of different AACM	Hongqiang, M., Hongyu, C., Jinliang, H., Jieya, G., Wei, L.
29	Low-carbon concrete based on binary biomass ash-silica fume binder to produce eco-friendly paving blocks	Materials	2020		eucalyptus biomass ash (EBA) and silica fume (SF)	compressive strength, expandability, water absorption, deep abrasion, microstructural investigation, and organic matter degradation potential	Teixeira, A.H.C., Junior, P.R.R.S., Silva, T.H., Barreto, R.R., da Silva Bezerra, A.C.
30	Effect of sodium silicate slurries on the properties of alkali-activated materials	Inorganic Materials	2017	Water glass slurry		optimal hydrothermal leaching	Ivanov, K.S., Korotkov, E.A.
31	Properties of geopolymer binders prepared from milled pond ash	Materiales de Construcción	2017		pond ash	Leaching test (hazardous heavy metals)	Temuujin, J., Minjigmaa, A., Bayarzul, U., (...), Ruescher, C.H., MacKenzie, K.J.D.
32	Influence of Pb Dosage on Immobilization Characteristics of Different Types of Alkali-Activated Mixtures and Mortars	Advances in Materials Science and Engineering	2018	Water glass	BFS, fly ash	Leaching test, ICP-OES, SEM, EDS	Koplík, J., Pořízka, J., Kalina, L., Másilko, J., Březina, M.
33	Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices	Construction and Building Materials	2018		BFS, Fly ash, red mud	mechanical strength, leachability and natural radioactivity	Alonso, M.M., Pasko, A., Gascó, C., (...), Krivenko, P., Puertas, F.



34	The evaluation of the heavy metal leaching behavior of mswi-fa added alkali-activated materials bricks by using different leaching test methods	International Journal of Environmental Research and Public Health	2019		Fly ash	Different leaching test methods	Xu, P., Zhao, Q., Qiu, W., Xue, Y.
35	Microstructure and strength of Alkali-activated bricks containing municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash developed as construction materials	Sustainability (Switzerland)	2019		MSWA	Microstructure and crystalline phase composition and leaching tests	Xu, P., Zhao, Q., Qiu, W., Xue, Y., Li, N.
36	Using particle characterization to study fly ash dissolution and leaching in water and KOH solution	ACI Materials Journal	2019		fly ash	Leaching in water and KOH solution	Kim, T., Hu, Q., Ley, M.T., Aboustait, M., Bullard, J.W.
37	Alkali-activated materials for radionuclide immobilisation and the effect of precursor composition on Cs/Sr retention	Journal of Nuclear Materials	2018			Radionuclide immobilisation and the effect of precursor composition on Cs/Sr retention	Vandevenne, N., Iacobescu, R.I., Carleer, R., (...), Schreurs, S., Schroevers, W.
38	The leachability of heavy metals from alkali-activated fly ash and blast furnace slag matrices	Materials Science Forum	2016	NaOH	BFS, fly ash	ICP, EN 12457-4 and leaching test	Koplík, J., Smolková, M., Tkacz, J.
39	Environmental and economic viability of Alkali Activated Material (AAM) comprising slag, fly ash and spent coffee ground	International Journal of Sustainable Engineering	2019		Coffee ground	Heavy metals and cyanide leached	Kua, T.-A., Imteaz, M.A., Arulrajah, A., Horpibulsuk, S.
40	Stabilization of MSWI fly ash using alkali-activated strontium carbonate waste residues	Fresenius Environmental Bulletin	2016		MSWI	The compressive strength and leaching test	Li, X., Wang, L., Zhang, H., Li, J.
41	Chemical stability and leaching behavior of one-part geopolymers from soil and coal fly ash mixtures	Minerals	2018	NaOH	Coal fly ash	The mineralogical phase, microstructure, and morphology of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX),	Tigue, A.A.S., Malenab, R.A.J., Dungca, J.R., Yu, D.E.C., Promentilla, M.A.B.



42	Potential of Using Industrial Wastes for Production of Geopolymer Binder as Green Construction Materials	Construction and Building Materials	2019		Rice husk ash, Municipal Solid Incineration Ash and coal fly ash	The particle size distribution, the chemical composition, mineralogy, bond environment, of binder particles and effective immobilization of heavy metals of hydrated binder pastes were also inspected	Almalkawi, A.T., Balchandra, A., Soroushian, P.
43	The characterization of fixation of Ba, Pb, and Cu in alkali-activated fly ash/blast furnace slag matrix	Materials	2016	NaOH, Na-silicate	BFS, fly ash	The fixation of heavy metals-X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray powder diffraction (XRD)	Koplík, J., Kalina, L., Másilko, J., Šoukal, F.
44	Potential uses of geopolymers to immobilize toxic metals from by-products materials(Environmental Engineering and Management Journal	2012	sodium hydroxide and cement kiln dust	BFS, fly ash	SEM-EDX, XRD and ICP-MS analyses	Kalina, L., Koplík, J., Šoukal, F., Másilko, J., Jaskowiecová, L.



Tabla 7. Principales contaminantes asociados a los Cementos Activados Alcalinamente.

Nº Artículo	Activador	Precursor	Ensayo lixiviación	Contaminantes
2	Olive-stone biomass ash/ KOH/ NaOH	Blast furnace slag	XRD, TGA, FESEM, MIC	
3	Olive-stone biomass ash/ KOH	Blast furnace slag	XRD, TGA, FESEM, MIC	
4	Olive-stone biomass ash/ Rice husk ash	Blast furnace slag	XRF, pH,XRD, FESEM	
5	Olive-stone biomass ash/ Bottom ashes	Blast furnace slag	XRD, XRF, water solubility, leaching	
6	SiO ₂ /Na ₂ O and H ₂ O	Spent FCC	SEM, XRD, TGA, pH, electrical conductivity, MIP	
7	Rice husk ash/ silicato de sodio/ hidróxido de sodio	Blast furnace slag/ Fly ash	DRX, RMN, MEB	
8				
9	NaOH	Blast furnace slag/ Fly ash	Lixaching of oxyanionic metalloid species (As, Mo, Se, V and Cr)	As, V
11	NaOH/Na ₂ CO ₃ // [Wg] SiO ₂ /Na ₂ O	Blast furnace slag, fly ash and ceramic waste	Rheology of AAMs	
12	Anhydrous sodium metasilicate	Ground granulated blast furnace slag (GGBS) / Fly ash	XRF, FESEM, FT-IR, EDX	
13	NaOH and Wg liquid	Ground granulated blast furnace slag (GGBS)	Lixaching in NH ₄ Cl, XRD, NMR, MIP, CT	
15	NaOH	Fly ash, Zinc slag	ICP, XRF, XRD, SEM, TCLP	Pb, Zn, Cd, Cr, Ag, As, Ba, Cu
16	NaOH, HgCl ₂	Fly ash	XRD, XRF, SEM, TCLP	
17	Na ₂ SiO ₃ and NaOH	Drinking water treatment residue (DWTR) and granulated blast furnace slag (GBFS)	XRF, SEM, XRD, TCLP [H ₂ O, HCl, NaOH and NaCl], FTIR, XPS	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ and Zn ²⁺ // AsO ₄ ³⁻ and Cr ₂ O ₇ ²⁻
18	Sodium carbonate (Na ₂ CO ₃) and waterglass	Granulated blast furnace slag	XRD, SEM, Lixaching test (Zn, Cd, Cr and Pb ions)	Cr ⁶⁺
19	Alkaline hydroxide and/or silicate solutions	Fly ash, blast furnace slag and mine tailings	TCLP, ICP, SEM, EDX, FTIR	As, Hg



20	SSL (sodium silicate liquid) / SH (sodium hydroxide)	Fly ash (FA), ground blast-furnace slag (GBFS), and lead-bearing sludge (LS)	XRD, SEM, TCLP (acetic acid), FTIR, TGA	Cd, As, Pb (save limit 5 mg/L)
21	Almond-shell biomass ash	Blast furnace slag (BFS)	XRD, XRF, PSD, FESEM, TGA	
22	Potassium hydroxide flakes (caustic potash) and sodium carbonate	Rice husk ash, Municipal Solid Incineration Ash and coal fly ash	PSD, XRF, XRD, FTIR, SEM, TCLP (Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, and Th)	
23	Fast-dissolving solid synthetic sodium metasilicate / sodium hydroxide and slow-dissolving silica (rice husk ash) or microsilica	Blast furnace slag	XRF, XRD, SEM	
24	Calcined oyster shell	Blast furnace slag	XRF, XRD, TGA, FTIR, MIP	
26	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ , NaOH	Natural pozzolans / Blast furnace slag	Greenhouse gas emissions (NO _x , SO _x , CO, VOC, PM ₁₀ , Pb)	
29	NaOH and water	Eucalyptus biomass ash (EBA) and silica fume (SF)	XRF, PSD, SEM	
30	Water glass: slurry, slurry filtrate and filtered-off insoluble residue	Blast furnace slag	SEM, XRD, Leaching (SiO ₂ 160 g/L [1h])	
31	NaOH	Pond ash	XRD, XRF, SEM, EDS, TEM, FTIR, Leaching test EN 12457-2 [distilled water]	90–100 ppm of the heavy metals As, Pb and Cr, and about 800 ppm Sr
32	Sodium water glass	Blast furnace slag (BFS), fly ash, and standard sand	Leaching test EN 12457-4 (Pb) [demineralized water], ICP, SEM, EDS	
33	Sodium silicate hydrate (waterglass)	Blast furnace slag, fly ash and red mud	XRF, XRD, PSD, Leaching test EN 12457-1 [distilled water]	Unbound heavy metals (Cd, Hg, Ni, Pb, Cr)
34	Sodium silicate / sodium hydroxide	Municipal solid waste incineration fly ash (MSWI-FA) / Grate firing fly ash (GFFA) / Fluidized bed fly ash (FBFA)	TCLP (China, USA, Europa), XRF	Ba, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se and Zn
35	Sodium silicate and sodium hydroxide	Municipal solid waste incineration fly ash (MSWI-FA) / Grate firing fly ash (GFFA) / Fluidized bed fly ash (FBFA)	XRD, SEM, 2 leachig test	Cu, Zn, Pb, Cr, Ba, Se
36		Class F Fly Ash	XRF, SEM, Leaching (Water and KOH Solution)	
37	NaOH	MK, fly ash (FA), ground granulated blast furnace slag (GGBFS)	XRD, ICP	Caesium (Cs ₂) and Strontium (Sr ₂) / silicon, aluminium, calcium and sodium
38	NaOH	Blast furnace slag/ Fly ash	Leaching test EN 12457-4, ICP, SEM, EDS	Mn, Ni



41	Sodium hydroxide and sodium silicate	Coal fly ash / Soil fly ash	XRF, XRD, FTIR, SEM, Leaching test in deionized water (Na, Si, Al, Ca, Fe, As, Cr, Pb, and Cd)	As, Cd, Cr
42	Potassium hydroxide flakes (caustic potash), sodium carbonate	Rice husk ash, Municipal Solid Incineration Ash and coal fly ash	PSD, XRF, XRD, FTIR, SEM, TCLP (Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, and Th)	Pb, Cd, Sr, Ba, Mo, Zn, Co
43	NaOH and Na-silicate	Blast furnace slag/ Fly ash	XPS, SEM, EDS, XRD	Ba, Cu, Pb
44	Sodium hydroxide and cement kiln dust	Blast furnace slag/ Fly ash	SEM, XRD, ICP	