

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**ESTUDIO DE VIABILIDAD DE LA
UTILIZACIÓN DE CORRIENTES
RESIDUALES COMO ADITIVOS ALCALINOS
EN EL DESARROLLO DE GEOPOLIMEROS**
(Feasibility study on the use of waste streams
as alkali additives in the development of
geopolymers)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Pablo Mazón

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. HISTORIA DEL ARTE	4
2.1. Clasificación de los materiales activados alcalinamente.....	4
2.2. Desarrollo de los geopolímeros.....	5
2.3. Etapas de la geosíntesis y factores que influyen en las características del geopolímero	9
2.4. Activador alcalino	10
2.5. Precursores/fuentes de materias primarias.....	11
2.6. Aplicaciones.....	14
3. OBJETIVOS	16
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
4.1. Caracterización de materias primas como fuente de aluminio-silicatos	18
4.2. Equipos de experimentación	19
4.3. Procedimiento experimental.....	20
4.4. Ensayos de laboratorio	24
5. RESULTADOS	27
5.1. Caracterización de las materias primas como fuentes de aluminosilicatos	27
5.2. Caracterización de los aditivos alcalinos	29
5.3. Caracterización de residuos hidrometalúrgicos ácidos.....	32
5.4. Viabilidad de utilización de corrientes residuales alcalinas en procesos de geopolimerización	33
5.5. Obtención de materiales de construcción mediante geopolimerización introduciendo aditivos residuales	41
5.6. Solidificación/Estabilización de residuos ácidos usando carbonato sódico como activador alcalino.....	43
6. CONCLUSIONES	47
7. BIBLIOGRAFÍA	48

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Estructura activación alcalina
- Figura 2. Tipos de estructura tridimensionales (Davidovits, J., 2015)
- Figura 3. Clasificación de los AAM, comparándolos con los cementos Portland y los cementos sulfoaluminatos de calcio (Provs, J. L. et al, 2014a)
- Figura 4. Fuerzas de compresión de escorias a diferentes tiempos de curado y utilizando distintos activadores alcalinos
- Figura 5. Modelo microestructural de los geopolímeros basados en metacaolín propuestos por Davidovits (1994)
- Figura 6. Descripción de la activación alcalina de cenizas volantes (Fernandez-Jimenez, A. et al, 2004)
- Figura 7. Caracterización mineralógica de las cenizas volantes mediante DRX
- Figura 8. Caracterización mineralógica de la arcilla mediante DRX
- Figura 9. NaOH sólido y Na₂SiO₃ líquido, respectivamente
- Figura 10. Activadores alcalinos residuales líquidos: Lechada de Ca y Mg, y Lechada de CaO, respectivamente
- Figura 11. Activadores alcalinos residuales sólidos: Na₂CO₃ > 90% y NaHCO₃ > 90%
- Figura 12. Activador alcalino residual sólido: Si-CaCO₃-Ca(OH)₂
- Figura 13. Activador alcalino residual sólido: Rocas de CaO
- Figura 14. Rocas de CaO sin triturar
- Figura 15. Residuos ácidos: Esponjas de Cadmio y Lodos de Manganeso, respectivamente
- Figura 16. Geopolímeros activados sustituyendo el Na₂SiO₃ por lechadas de Ca y Mg
- Figura 17. Geopolímeros activados sustituyendo el el Na₂SiO₃ por lechadas de CaO

- Figura 18. Geopolímeros activados sustituyendo el Na_2SiO_3 por carbonato sódico
- Figura 19. Geopolímeros activados sustituyendo el Na_2SiO_3 por bicarbonato sódico
- Figura 20. Expansión en los ladrillos de ceniza activados con las rocas de CaO
- Figura 21. Absorción de agua de geopolímeros obtenidos a partir de la sustitución del Na_2SiO_3 por carbonato y bicarbonato sódico
- Figura 22. Resistencia a flexión de geopolímeros obtenidos a partir de la sustitución del Na_2SiO_3 por carbonato y bicarbonato sódico
- Figura 23. Geopolímeros con un 50 y un 70% de esponjas de Cadmio
- Figura 24. Geopolímeros con un 50 y un 70% de lodos de Manganeso

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Factores que determinan la geopolimerización
- Tabla 2. Principales aplicaciones de los geopolímeros en función de la relación Silicio:Aluminio
- Tabla 3. Pesadas realizadas para la formación de geopolímeros en los diferentes experimentos
- Tabla 4. Condiciones de operación para la formación del geopolímero
- Tabla 5. Caracterización en óxidos y elementos traza de las cenizas volantes
- Tabla 6. Caracterización en óxidos y elementos traza de la arcilla
- Tabla 7. Caracterización de las corrientes alcalinas residuales
- Tabla 8. Resistencia a flexión y absorción de agua de geopolimeros de arcilla y ceniza sustituyendo NaOH comercial con corrientes residuales alcalinas
- Tabla 9. Resistencia a flexión y absorción de agua de geopolimeros de ceniza (sin arcilla) sustituyendo NaOH comercial con corrientes residuales alcalinas
- Tabla 10. pH del lixiviado de geopolímeros formados a partir de la sustitución de NaOH por corrientes alcalinas residuales
- Tabla 11. Resistencia a flexión y absorción de agua de geopolimeros de arcilla y ceniza sustituyendo Na_2SiO_3 comercial con corrientes residuales alcalinas
- Tabla 12. Resistencia a flexión y absorción de agua de geopolimeros de ceniza (sin arcilla) sustituyendo Na_2SiO_3 comercial con corrientes residuales alcalinas
- Tabla 13. pH del lixiviado de geopolímeros formados a partir de la sustitución de Na_2SiO_3 por corrientes alcalinas residuales
- Tabla 14. Ruptura a flexión y absorción de agua de geopolímeros usando carbonato y bicarbonato sódico como activador alcalino
- Tabla 15. Resultados del ensayo de lixiviación de equilibrio para las muestras S/E de residuos ácidos
- Tabla 16. Retención o inmovilización total del cadmio en procesos S/E con geopolímeros

1. INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros son polímeros inorgánicos sintetizados a partir de una reacción química que implica la activación alcalina de materiales precursores que contienen sílice y alúmina a temperaturas inferiores de los 200°C. Esta reacción exotérmica, cuyo mecanismo es aún desconocido, se denomina geopolimerización (Davidovits, J. 2015).

Los materiales geopoliméricos tienen una amplia gama de aplicaciones en el campo de las industrias como el automóvil y el aeroespacial, las fundiciones no ferrosas y metalúrgicas, y las industrias del plástico. Pero su principal aplicación es ser utilizado como sustituto del cemento Portland (CEM) para el encapsulamiento de desechos, paneles resistentes al fuego y cementos refractarios (Davidovits, J. 2015).

Los geopolímeros pueden utilizarse en estos campos gracias a sus excelentes propiedades físico-químicas y mecánicas, incluyendo la baja densidad, micro y nanoporosidad, contracción despreciable, alta resistencia, estabilidad térmica, alta dureza superficial y su resistencia química y al fuego (Swanepoel, J. C. et al, 2002; Barbosa, V. F. F. et al, 2003).

El uso de estos nuevos materiales inorgánicos como sustitutos de los cementos tradicionales, plásticos y cerámicos permite un crecimiento sostenible gracias a la reducción de emisiones de gases contaminantes, especialmente el CO₂, que es el compuesto de origen antropogénico que más contribuye al calentamiento global, a la disminución del consumo energético y de recursos naturales. Por todas estas razones estos materiales están teniendo una gran importancia y están siendo investigados y estudiados por los científicos (Gartner, E. M. et al, 2004; Damtoft, J. S., J. 2008).

La disolución alcalina utilizada en el proceso de geopolimerización permite disolver grandes cantidades de sílice y alúmina y destruir la estructura amorfa de diferentes tipos de minerales naturales, residuos y subproductos industriales que contengan estos

compuestos obteniéndose una cadena de enlaces Si-O-Al. Estos enlaces se muestran en la Figura 1 (Davidovits, J. 2015).

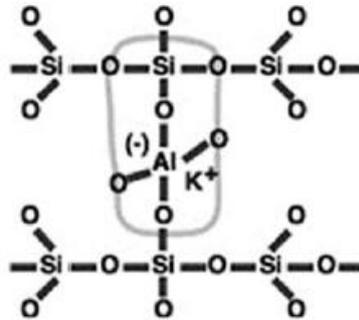


Figura 1. Estructura activación alcalina

Esta cadena se repite formando una estructura tridimensional denominada producto activado alcalinamente. Esta estructura sólida depende del número de iones Si (z) presentes dando lugar a 3 tipos diferentes de estructuras tridimensionales presentados en la Figura 2.

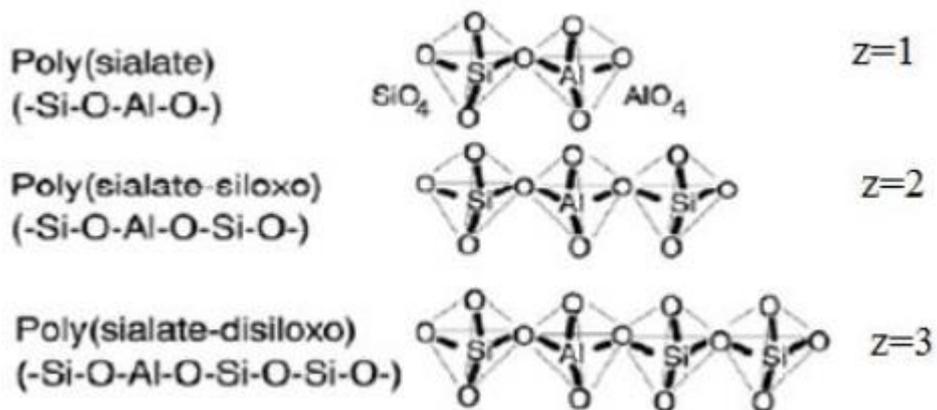


Figura 2. Tipos de estructura tridimensionales (Davidovits, J., 2015)

Los estudios científicos realizados sobre los geopolímeros se basan en analizar diferentes propiedades mecánicas, principalmente la fuerza a tracción o compresión y otras físico-químicas, por ejemplo la absorción de agua en relación a diferentes variables tales como el uso de diferentes activadores alcalinos (NaOH, KOH, etc) (Van Jaarsveld, J. G. S. et al, 1999), el uso de diferentes precursores como fuente de aluminosilicatos

(cenizas, escorias y metacaolín), el uso de distintas concentraciones del activador alcalino, cantidades de agua y silicato sódico (Panias, D. et al, 2007), temperaturas y tiempos de curado variables (Swanepoel, J. C. et al, 2002) y la introducción de otros tipos de elementos como el calcio (Pacheco-Torgal, F. et al, 2008) entre otros.

El presente trabajo pretende evaluar la influencia que tiene la introducción de diferentes residuos industriales en las propiedades mecánicas y físico-químicas de los geopolímeros. Como novedad se utilizarán corrientes residuales industriales tanto líquidas como sólidas para sustituir a los activadores alcalinos (NaOH y Na₂SiO₃), comprobando si es viable su utilización en la fabricación de geopolímeros.

Además analizaremos las propiedades de estos geopolímeros activados con estas corrientes residuales para conocer si son aptos para aplicaciones de construcción o de inmovilización de residuos con altos contenidos en metales pesados para su vertido.

Las cenizas siempre han tenido como destino final el vertedero, pero esto conlleva problemas medioambientales y costos asociados al vertido, por lo que se busca valorizar este tipo de residuos. Pretendemos dar un uso a materiales que no tienen ningún valor como estas. Uno de los objetivos actuales de las industrias es cerrar ciclos, sin generar ningún tipo de residuo, este hecho es prácticamente imposible, por lo que se busca dar siempre utilidad a los residuos generados (cradle to cradle).

2. HISTORIA DEL ARTE

2.1. Clasificación de los materiales activados alcalinamente

Los geopolímeros solo son una pequeña parte del grupo de materiales activados alcalinamente (AAM). La distinción entre las diferentes clasificaciones de los sistemas de formación de cementos depende fundamentalmente de los componentes que lo conforman. De una forma sencilla se muestra en la Figura 3 un diagrama tridimensional de la clasificación de los materiales activados alcalinamente en función de los componentes más críticos (metal alcalino, aluminio y calcio). Cuanto más oscuro es el sistema, mayor concentración de metal alcalino) (Provis, J. L. et al, 2014a).

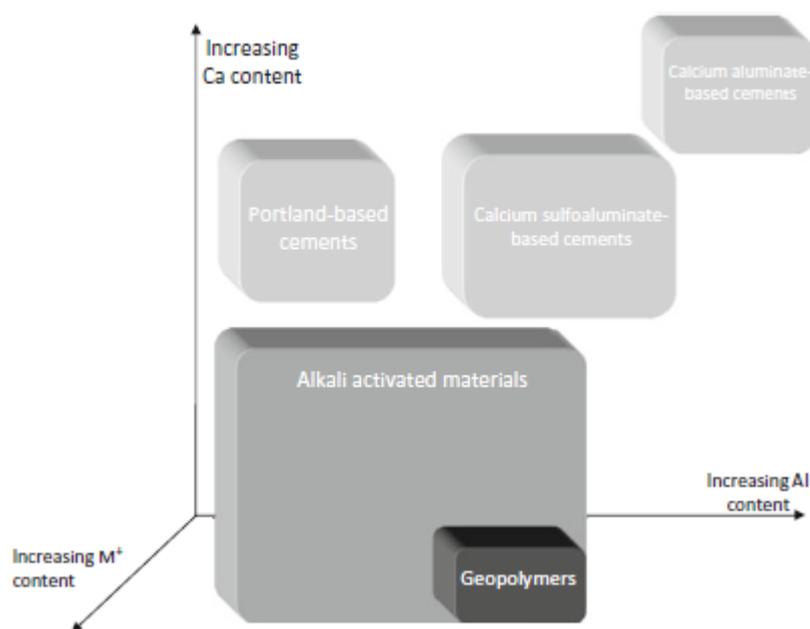


Figura 3. Clasificación de los AAM, comparándolos con los cementos Portland y los cementos sulfoaluminatos de calcio (Provis, J. L. et al, 2014a)

Los geopolímeros es un subconjunto de los materiales activados alcalinamente, con la concentración más elevada de aluminio y la concentración más baja de calcio (Provis, J. L. et al, 2014a).

2.2. Desarrollo de los geopolímeros

En los últimos años la producción de cemento, fuente de materia prima en la construcción, ha crecido como consecuencia del desarrollo económico y el crecimiento demográfico. Sin embargo, la industria cementera es uno de los sectores catalogados como altamente contaminantes. Además de necesitar una gran cantidad de energía para obtener una tonelada de cemento, requiere de una gran cantidad de materia prima (principalmente arcilla y caliza) y conlleva una emisión de una tonelada de CO₂ y otros gases de efecto invernadero como el NO_x y el SO₂. Aunque se hayan llevado a cabo mejoras tecnológicas debidas a políticas internacionales como el protocolo de Kyoto (1997), se estima que el 5% de la emisión mundial de CO₂ de origen antropogénico es responsabilidad de la industria cementera (1990) y que estos niveles se duplicarán para el año 2020. Principalmente el CO₂ emitido en el proceso de fabricación del cemento proviene de la quema de combustible del horno y de la descarbonatación del carbonato cálcico, constituyente principal de la caliza (800°C) (Gartner, E. M. et al, 2004; Damtoft, J. S., J. 2008).

La concienciación ambiental por parte de los científicos ha promovido la búsqueda de alternativas para solucionar el creciente problema del calentamiento global, buscando nuevos materiales para la obtención de un producto similar o mejor al cemento Portland con procesos más eficientes, es decir, que requieran menos materia prima, consuman menos energía y sean más ecológicos, es decir, que emitan menos cantidad de gases contaminantes, especialmente el CO₂.

Por estos motivos se empezó a indagar otra forma de obtener un producto con las propiedades similares a la de los cementos Portland, descubriendo lo que hoy conocemos como materiales activados alcalinamente. Con la ventaja de que como fuente de materia prima no es necesaria la caliza que es el principal compuesto que al descomponerse origina CO₂, sino otros materiales residuales como las cenizas volantes, el humo de sílice, escorias siderúrgicas de alto horno o el metacaolín proporcionando además diversas mejoras en las propiedades mecánicas y de durabilidad frente a los cementos tradicionales. No hay que olvidar que para la formación de estos materiales

geopoliméricos se necesitan silicatos solubles y un activador alcalino cuyos costes son un pequeño impedimento para la sustitución del cemento tradicional. 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 clínker que posteriormente se utilizará para fabricar el hormigón observándose un gran ahorro en el costo energético (Gartner, E. M. et al, 2004; Damtoft, J. S., J. 2008).

La primera publicación relacionada con los materiales activados alcalinamente es una patente de 1908 realizada por el ingeniero Alemán Kuhl, donde describe un proceso en el que se obtiene un material que se hidrata muy lentamente a partir de escorias de alto horno, cal, sulfato o carbonato de sodio y agua. Este material en desarrollo fue descrito como un material que proporciona un rendimiento “totalmente igual a los mejores cementos Portland” (Provis, J. L. et al, 2014a; Provis, J. L. et al, 2014b).

Las bases científicas fueron desarrolladas de forma más detallada por Purdon O. (1940). Purdon hizo más de 30 experimentos con diferentes escorias de alto horno activadas con hidróxido sódico (NaOH) en combinación con hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y otras sales sódicas, obteniéndose valores de resistencias a compresión comparables a las de los cementos Portland (Provis, J. L. et al, 2014, Rilem). Más tarde, estos materiales adquirieron el nombre comercial de Purdocementos, cuya compañía quebró en 1957 debido a que el proceso no era viable económicamente (Provis, J. L. et al, 1940b).

En la Figura 4 se muestra la resistencia de compresión de los “geopolímeros” investigados por Purdon (1940).

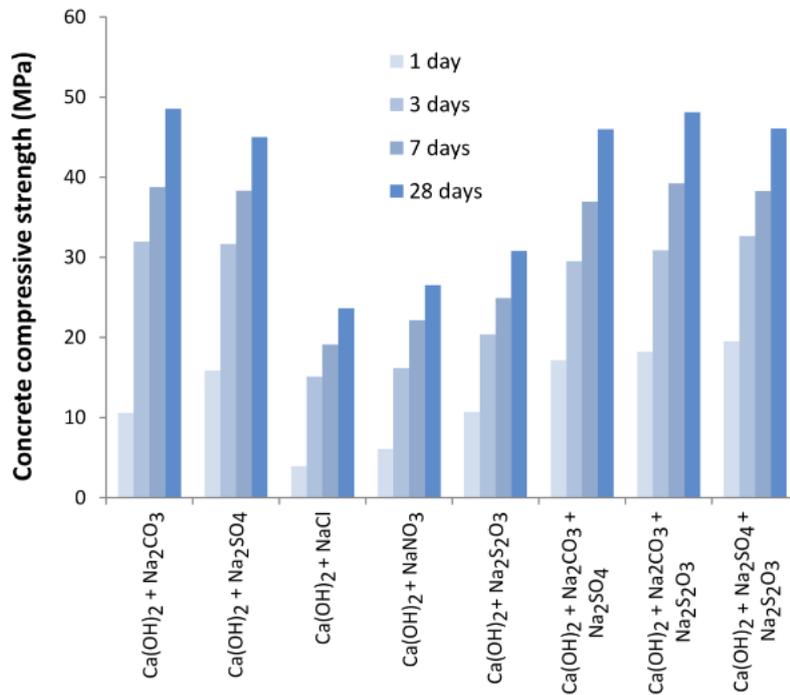


Figura 4. Fuerzas de compresión de escorias a diferentes tiempos de curado y utilizando distintos activadores alcalinos

Durante las siguientes décadas, los desarrollos de estos materiales fueron liderados por Glukhovskij V.D. en Kiev (Unión Soviética). Desarrolló nuevos experimentos utilizando diferentes precursores y activadores químicos, incluyendo tanto los sistemas de bajo contenido en calcio, ya investigados anteriormente, y los sistemas de alto contenido en calcio (Gluchovskij V.D. et al, 1967).

En los años setenta, Davidovits investigó la interacción entre la disolución alcalina y un precursor diferente a las escorias de alto horno, el metacaolín cuya principal diferencia era que contenía menos calcio y, posteriormente, estableció el modelo microestructural de los geopolímeros basados en metacaolín como muestra la Figura 5. Davidovits nombró a estos materiales “geopolímeros” (polímeros inorgánicos) debido a que su estructura poseía unidades repetidas en cadena (monómeros). Este término fue aceptado internacionalmente y hoy en día es utilizado por diversos investigadores y científicos (Davidovits J., 2002).

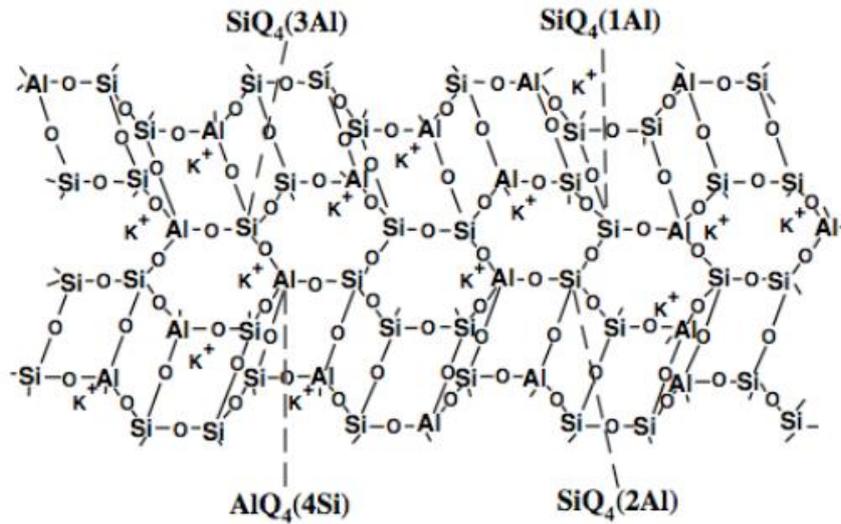


Figura 5. Modelo microestructural de los geopolímeros basados en metacaolín propuestos por Davidovits (1994)

Aunque tanto los cementos activados de escoria de altos hornos, como los geopolímeros constituidos por cenizas volantes y metacaolín son considerados como sistemas de materiales de activación alcalina, se ha identificado que la estructura formada y los mecanismos químicos que les otorga la resistencia mecánica son diferentes. El endurecimiento de las escorias de alto horno y otros precursores con alto contenido en calcio, se caracteriza por la condensación e hidratación formando geles tipo C-S-H (silicato cálcico hidratado) y fases tipo C-A-H (aluminato cálcico hidratado), mientras que las propiedades mecánicas finales de los geopolímeros (bajo contenido en calcio) depende de la polimerización de las especies disueltas (aluminosilicatos) tras la activación alcalina (Pacheco-Torgal, F. et al, 2008).

La comunidad científica continúa investigando el mecanismo químico que tiene lugar en la geopolimerización, nuevos usos y las condiciones óptimas para conseguir mejores propiedades en los geopolímeros.

2.3. Etapas de la geosíntesis y factores que influyen en las características del geopolímero

La geopolimerización o geosíntesis se lleva a cabo en una serie de etapas que tienen lugar de forma simultánea (Palomo A. et al, 1999):

- Generación de especies activas de aluminosilicatos procedentes de la dilución por la hidrólisis alcalina del silicio y del aluminio contenidos en la fuente primaria (escorias de alto horno, cenizas volantes, metacaolín, etc).
- Polimerización de los aluminosilicatos liberados durante su disolución en la fase acuosa.
- Creación de geles de los aluminosilicatos polimerizados.
- Formación de redes tridimensionales con estructura similar a la de zeolitas, con alto grado de amorficidad y endurecidas debido a la condensación de los geles.
- Solidificación de los geles de aluminosilicatos.

Tanto las fuentes primarias de aluminosilicatos como los activadores alcalinos son elementos que intervienen en la geopolimerización y determinan las propiedades del producto final o geopolímero. En la Tabla 1 se muestra que factores influyen significativamente en estas propiedades finales (Rodriguez Martinez, E. D., 2009).

Tabla 1. Factores que determinan la geopolimerización

FUENTE PRIMARIA	1. Composición química
	2. Mineralogía
	3. Microestructura
	4. Distribución de tamaño de partícula
ACTIVADOR ALCALINO	1. Alcalinidad
	2. Tipo y naturaleza
	3. Relación Si/Catión
	4. Relación especies iónicas/Catión

Dentro de los factores que determinan la calidad del geopolímero se encuentran por un lado las propiedades químicas y físicas de los precursores y por el otro el tipo de activador alcalino y su alcalinidad, además del contenido en agua y silicatos solubles y ciertas relaciones entre los componentes de la fuente primaria y el activador alcalino (Panias, D. et al, 2007).

2.4. Activador alcalino

Los activadores alcalinos permiten una mayor solubilización de los aluminosilicatos presentes en las fuentes primarias y ayudan a la formación de redes tridimensionales estables que posteriormente darán lugar a una estructura compacta denominada “geopolímero”.

Los metales que forman parte del activador alcalino pueden ser tanto alcalinos como alcalinotérreos, tales como hidróxidos (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$), sales de ácido débil (R_2CO_3 , R_2S , RF), sales de ácido fuerte (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y sales silícicas del tipo $\text{R}_2\text{O}(\text{n})\text{SiO}_2$ donde R es un ion alcalino del tipo Na, K o Li. Los activadores más investigados por los científicos y usados en la formación de los geopolímeros son los hidróxidos de potasio o sodio, los carbonatos y los silicatos.

a) Ion alcalino

Los cationes alcalinos intervienen en la ordenación de las moléculas de agua y silicatos solubles que posteriormente polymerizarán formando una estructura compacta y densa. Además el tamaño del catión afecta a la estructura de la red tridimensional del geopolímero. Diversos investigadores han determinado que el ion K^+ al ser de mayor tamaño que el ion Na^+ permite una mayor dilución de los silicatos al conseguir una reacción de polimerización más efectiva obteniendo estructuras más resistentes y estables (Van Jaarsveld, J. G. S. et al, 1999). En cambio otros investigadores aseguran que el ion Na^+ permite un mayor grado de dilución de minerales naturales que el K^+ (Xu, H. et al, 2000). También se pueden producir mejores estructuras utilizando disoluciones de silicatos de K^+ y Na^+ en lugar de hidróxidos (Alonso, S. et al, 2001).

Por otra parte, otra variable fundamental del ion alcalino es su concentración. Esta variable también tiene una gran controversia en la investigación afirmándose por un lado que al aumentar la concentración del ion hidróxido se obtienen resistencias mecánicas mayores mientras que por otro lado un exceso de esa concentración da lugar a estructuras más frágiles y débiles (Panias, D. et al, 2007).

b) Silicatos solubles

Al añadir silicatos solubles tales como silicato sódico al activador alcalino aumenta la efectividad del mecanismo y de la cinética de reacción de la geosíntesis obteniendo geopolímeros con mejores propiedades físicas (Palomo A. et al, 1999).

2.5. Precursores/fuentes de materias primarias

Son los minerales presentes en la naturaleza (arcillas) u obtenidos en algún proceso industrial como residuo (cenizas volantes y escorias) con alto contenido en sílice y alúmina, siendo los materiales idóneos para la producción de los polímeros inorgánicos mediante su activación alcalina. Dependiendo de las características del tipo de precursor usado y de su composición, la interacción entre los diferentes componentes de la mezcla difiere proporcionando diferentes propiedades físicas al geopolímero. Por ejemplo el uso de precursores con calcio permite obtener productos con mayor resistencia mecánica (Yip, C. K. et al, 2008).

a) Metacaolín

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados que pertenecen al grupo de los silicatos cuya estructura se encuentra en forma de capas, y éstas constituidas por láminas. Las láminas son del tipo tetraédrico conformadas por un ión de silicio rodeado de átomos de oxígeno simétricamente y éstos unidos por sus vértices basales forman una red hexagonal. Además también hay láminas del tipo octaédrico en el que se localiza un ion aluminio o magnesio en el centro y en sus vértices tienen oxígeno o grupos hidroxilos OH. Dentro de estas capas estos iones y átomos están fuertemente unidos mediante enlaces covalentes e iónicos, mientras que la unión entre las diferentes capas es débil, mediante enlaces de Van der Waals y puentes de hidrógeno.

La caolinita $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$ es un tipo de mineral de arcilla que mediante tratamiento térmicos o mecánicos de deshidroxilación se obtiene una fase amorfa y estable con alto grado de reactividad denominada metacaolín ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3$). Al someterse a un proceso mecánico, el producto presenta cambios estructurales y pérdida de agua de constitución al cual se le denomina caolín amorfo para diferenciarlo del metacaolín obtenido por tratamiento térmico (Cioffi, R. et al, 2003)

b) Escorias siderúrgicas de alto horno

Las escorias siderúrgicas son subproductos obtenidos en la combustión de cal, coque y otros compuestos dentro de la manufactura del hierro. La escoria fundida se produce a muy altas temperaturas entorno a los $1600^{\circ}C$. Posteriormente se enfrían determinando las propiedades físicas y químicas de las escorias sólidas. Un enfriamiento lento da lugar a estructuras cristalinas de silicatos de calcio, aluminio y magnesio no aptos para su uso como material de construcción. En cambio un enfriamiento rápido genera estos mismos compuestos en fase vítrea obteniendo propiedades cementicias óptimas (Rodríguez Martínez, E. D., 2009).

Los hormigones activados con este tipo de residuos presentan una serie de desventajas como susceptibilidad a la reacción árido-alkali y frente a la carbonatación, formación de microfisuras, mayor retracción y rápido fraguado. Estos materiales presentan mayor contenido en Calcio y aunque no se sabe si el Ca^{2+} actúa de forma similar que el Na^+ o el K^+ , si se ha demostrado que contribuye a la formación de geles tipo C-S-H proporcionando mejores propiedades mecánicas (Yip, C. K. et al, 2008).

c) Cenizas volantes

Las cenizas volantes proceden principalmente de la combustión del carbón. El carbón es una roca sedimentaria combustible que es originada por la acción de la presión, temperatura y procesos químicos y biológicos sobre masas vegetales sepultadas a lo largo de millones de años (Aineto Goñi, M., 2009). El carbón contiene elementos mayoritarios como son el carbono, el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre y una

fracción no combustible de minerales como sulfatos, carbonatos, arcillas, cuarzo, etc (Aineto Goñi, M., 2009).

La ceniza volante es un polvo de tamaño esférico micrométrico, con un tamaño de partícula entre 1 y 150 μm y un área superficial entre 250 y 600 m^2/kg (Dacuba Garcia, J., 2014). Las cenizas volantes poseen un aspecto grisáceo polvoriento y a veces una tonalidad un poco más oscura y suaves. Teniendo en cuenta las propiedades físicas y químicas son muy variables ya que dependen de la composición del carbón y como se llevan a cabo los diversos procesos en la combustión de éste como es la temperatura, el grado de pulverizado, el sistema de captación de las cenizas, etc (Dacuba Garcia, J., 2014).

Cuando la ceniza volante y el activador alcalino se junta, se produce la disolución del silicio y del aluminio. Las moléculas se condensan en un gel y el activador rompe la capa externa de las cenizas volantes, permitiendo que las pequeñas esferas contenidas en su interior se disuelvan para la formación de productos como se observa en la Figura 6 (Fernandez-Jimenez, A. et al, 2004).

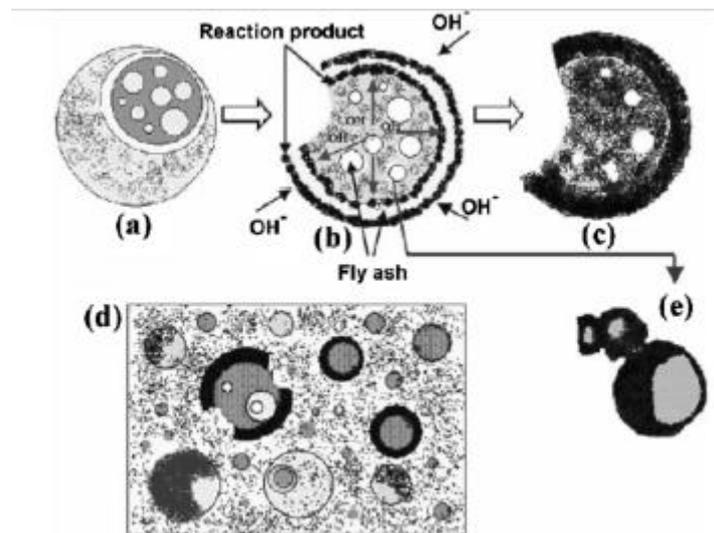


Figura 6. Descripción de la activación alcalina de cenizas volantes (Fernandez-Jimenez, A. et al, 2004)

Las principales ventajas de la activación de cenizas volantes son su gran durabilidad a condiciones agresivas como ácidos, sulfatos, agua del mar, etc (Fernandez-Jimenez, A. et al, 2007).

2.6. Aplicaciones

Los geopolímeros han sido una fuerte novedad como material de construcción con aplicaciones muy específicas gracias a sus propiedades cementantes como son la elevada dureza superficial, estabilidad térmica y una fácil manejabilidad y a las siguientes ventajas (Rodríguez Martínez, E. D., 2009):

- Gran variedad de materias primas usadas para la formación del geopolímero.
- Menor impacto ambiental debido a la disminución del consumo energético y de las emisiones de contaminantes atmosféricos.
- Preparación sencilla que consiste en un buen mezclado de materias primas.
- Adquisición de grandes resistencias mecánicas en periodos de tiempo relativamente cortos.
- Alta durabilidad aunque estén en medios altamente agresivos.
- Ventajas económicas al no requerir temperaturas muy elevadas ni procesos de sinterización.

Las aplicaciones de los geopolímeros se lleva a cabo de acuerdo a la relación Si:Al como se presenta en la Tabla 2. Con relaciones pequeñas o bajas de Si:Al los geopolímeros presentan redes tridimensionales más rígidas que con relaciones más grandes o altas.

Tabla 2. Principales aplicaciones de los geopolímeros en función de la relación Silicio:Aluminio

RELACIÓN Si:Al	APLICACIÓN
1	<p>1.1 Bricks 1.2 Cerámicos 1.3 Protección al fuego</p>
2	<p>2.1 Cementos y hormigones 2.2 Encapsulación de residuos radiactivos y tóxicos</p>
3	<p>3.1 Compuestos fibrosos de vidrio para protección contra incendios 3.2 Equipos para fundición 3.3 Materiales resistentes al calor, 200°C a 1000°C 3.4 Herramientas para la aeronáutica: proceso titanio</p>
> 3	<p>4.1 Selladores para la industria, 200°C a 600°C 4.2 Herramientas para la aeronáutica: SPF aluminio</p>
20 - 35	<p>5.1 Fibras resistentes al fuego y al calor</p>

3. OBJETIVOS

El crecimiento demográfico y el desarrollo económico han promovido el avance del sector de la construcción motivando la búsqueda de nuevos procesos con menor impacto ambiental y nuevos materiales con propiedades similares o mejores a la de los materiales tradicionales, teniendo en cuenta su viabilidad económica.

Los geopolímeros tienen diversas ventajas frente al material convencional, como son el ahorro energético al necesitar menos temperatura en el proceso de fabricación y menos emisiones de gases contaminantes como el CO₂, por lo que el grupo de investigación del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos ha llevado a cabo diferentes trabajos de fin de grado, proyectos de fin de máster y publicaciones centradas en este ámbito.

En algunos estudios como es el caso del Trabajo de fin de Grado “Estudio del proceso de activación alcalina en formulaciones de arcilla/ceniza” de Ricardo Viota (2015) se analiza como influyen diferentes variables como la relación arcilla/cenizas, la relación NaOH/Na₂SiO₃ o la concentración del NaOH y la temperatura y tiempo de curado en la absorción de agua y resistencia a flexión de los geopolímeros. Previamente en el Trabajo de Fin de Máster de Juan Dacuba (2015) denominado “Desarrollo de ladrillos illíticos geopoliméricos” ya utilizan el proceso de geopolimerización para inmovilizar residuos tóxicos o peligrosos como los polvos de acería. Lo innovador de este trabajo de fin de grado, es el **uso de corrientes residuales como sustitutos de los activadores comerciales (NaOH o Na₂SiO₃) con el fin de conseguir materiales con propiedades adecuadas para ser empleados en el sector de la construcción o como aglomerantes en procesos de solidificación/estabilización de cargas tóxicas.**

El presente Trabajo de Fin de Grado, tiene como objetivo general analizar la viabilidad de la utilización de corrientes residuales alcalinas para obtener un producto apropiado

como elemento de construcción y capaz de inmovilizar residuos hidrometalúrgicos ácidos cuyo destino final es el vertedero.

A partir de este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- a. Caracterización de la fuente de aluminosilicatos, de los aditivos alcalinos y de los residuos hidrometalúrgicos ácidos
- b. Viabilidad de utilización de corrientes residuales alcalinas en procesos de geopolimerización
 - Sustitución del hidróxido sódico
 - Sustitución del silicato soluble
- c. Obtención de materiales de construcción mediante geopolimerización utilizando aditivos residuales
 - Ruptura a flexión
 - Absorción de agua
- d. Solidificación/estabilización (S/E) de residuos hidrometalúrgicos ácidos usando carbonato sódico como activador alcalino
 - Ensayo de lixiviación de equilibrio UNE-EN-12457-4
 - Análisis de lixiviados: pH, parámetros químicos propuestos en la Orden Ministerial AAA/661/2013 que se regula la eliminación de residuos mediante deposición en vertedero

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental de este trabajo de fin de grado incluye, la caracterización de las materias primas, descripción de los equipos de experimentación, el procedimiento seguido y los ensayos llevados a cabo en el laboratorio.

4.1. Caracterización de materias primas como fuente de aluminio-silicatos

Las cenizas volantes y la arcilla utilizadas en la obtención de los ladrillos geopoliméricos fueron caracterizados químicamente y mineralógicamente. A continuación se explicara brevemente cada una de los equipos y técnicas empleados para dicha caracterización:

- Composición química

Para la determinación de la composición química de los componentes mayoritarios se utiliza un equipo de fusión y análisis en ICP óptico mientras que los elementos minoritarios se determinan con fusión e ICP óptico, digestión acida y posterior análisis en ICP masas o análisis instrumental por activación de neutrones (INAA). Las muestras han sido analizadas en los laboratorios Actlabs (Canadá):

- Fusión e ICP óptico: se adiciona a la muestra una mezcla de metaborato y tetraborato de litio y se introduce en un horno de inducción. Posteriormente se introduce ácido nítrico al 5% y un patrón interno y se agita continuamente hasta que se ha disuelto por completo. Los óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 y P_2O_5) son medidos con el equipo Thermo Jarrel-Ash Enviro II.
- Digestión ácida e ICP masas: se digiere una alícuota de la muestra con una mezcla de ácido perclórico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico a 200 °C y posteriormente es diluido con agua regia. La fracción líquida se analiza con el equipo Perkin Elmer SCIEX ELAN 6000. Se analizan los elementos: Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, y Zn.

- **Análisis de activación con neutrones:** es un método de análisis no destructivo que permite determinar muchos elementos a niveles de detección muy bajos, del orden de ppb. La muestra se bombardea con neutrones, haciendo que los elementos formen isotopos radiactivos. Se relaciona la concentración de la muestra con las emisiones radiactivas y su desintegración. Los elementos analizados mediante esta técnica son: As, Ba, Cr, Hg, Sb y Se

- Análisis mineralógico

El interés de dicha técnica radica en la posibilidad de identificar diversos compuestos con estructura cristalina. La técnica se basa en el fenómeno de la difracción de los átomos dispuestos en una configuración ordenada y a distancias típicas cercanas a 10^{-10} m produciendo los denominados picos de difracción. Estos picos de difracción aparecen solo cuando se incide con una radiación de una longitud de onda (λ) parecida a esas distancias interatómicas del orden ($\lambda=10^{-10}$ m). En el espectro electromagnético, son los rayos X la radiación que dispone de esa longitud de onda. Por tanto, se hace incidir un haz de rayos X con un determinado ángulo (θ) sobre la muestra y se detecta la radiación emergente con el mismo ángulo. Si el ángulo de incidencia θ es el adecuado, se producirá un aumento espectacular en las cuentas del detector, fruto de la interferencia constructiva formando el pico de difracción. La posición de dichos picos (tras realizar un barrido angular) y la intensidad relativa entre cada uno de ellos son las señas de identidad del material. La difracción de rayos X nos ha permitido abordar el estudio de identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

4.2. Equipos de experimentación

- ✦ **Trituradora:** Equipo que tritura un material, en nuestro caso se tritura arcilla, con el objetivo de disminuir su tamaño inicial. Los principales parámetros a tener en cuenta son la separación de los molinos y el tiempo de trituración.
- ✦ **Tamiz:** El tamizado es un método físico que se utiliza para separar sólidos de tamaño diferente. Se utilizan tamices de metal o plástico, que retienen las partículas de mayor tamaño y dejan pasar las de menor diámetro.

- ✦ **Calibre:** También denominado calibrador, es un instrumento utilizado para medir dimensiones de objetos relativamente pequeños, desde centímetros hasta fracciones de milímetros (1/10 de milímetro, 1/20 de milímetro, 1/50 de milímetro).
- ✦ **Phmetro:** Sensor utilizado en el método electroquímico para medir el pH de una disolución.
- ✦ **Prensa ensayo flexión:** Equipo utilizado con la finalidad de calcular la fuerza que es capaz de soportar una pieza.
- ✦ **Filtro a presión o vacío:** Equipo que permite la separación gracias a la presión originada por una bomba de alimentación. En nuestro caso, se utiliza para separar la parte líquida del lixiviado de los restos sólidos.
- ✦ **Mufla:** Dispositivo que genera calor y lo mantiene dentro de un compartimento cerrado. Dependiendo del estudio que se vaya a realizar se puede ejecutar el calentamiento de las piezas a mayor o menor temperatura, con subidas o bajadas de esta un tiempo determinado.
- ✦ **Mezcladora:** Equipo que permite mezclar las diferentes materias primas antes de realizarse las piezas finales.
- ✦ **Prensa:** Máquina en el cual se introduce la mezcla del material activado alcalinamente preparada anteriormente con el objetivo de formar la pieza deseada.
- ✦ **Equipo rotatorio:** Equipo que rota 360° a una velocidad determinada utilizado para la obtención del lixiviado que posteriormente se filtra y analiza.

4.3. Procedimiento experimental

La investigación de los ladrillos geopoliméricos se basó fundamentalmente en la variación de las cantidades de cuatro componentes:

1. Arcilla
2. Cenizas volantes
3. NaOH
4. Na₂SiO₃

- La relación de arcilla/ceniza fue de 0 y 0,7.
- La concentración del NaOH fue en todo momento de 6 molar, al sustituir parte del NaOH por un aditivo residual, también se disminuía la cantidad de agua para mantener esta concentración constante.
- Primero se sustituyó el NaOH por los diferentes tipos de activadores alcalinos residuales. Después se hizo lo mismo pero sustituyendo el Na_2SiO_3 .
- Finalmente, en los últimos experimentos se utilizó los residuos ácidos que posteriormente van a vertedero, añadiéndolos a la mezcla de ceniza y arcilla hasta obtener un 50% y un 70% de residuo en la mezcla final.

A partir de los cuatro componentes anteriores y los activadores residuales alcalinos se realizó una serie de experimentos con una relación ceniza/arcilla de 0,7 mostrados en la Tabla 3. Posteriormente se llevó a cabo otra serie experimental con las mismas pesadas excepto con las pesadas de arcilla y cenizas que fueron de 0 y 500 g respectivamente, es decir, sin introducir arcilla.

Tabla 3. Pesadas realizadas para la formación de geopolímeros en los diferentes experimentos

		HIDROXIDO SÓDICO (g)	AGUA (g)	SILICATO (g)	CENIZA (g)	ARCILLA (g)	ACTIVADOR RESIDUAL X (g)
EXPERIMENTO 1	PATRON 1	17,45	64,14	35,3	205,9	294,1	0
EXPERIMENTO 2	90% NaOH	15,7	57,73	35,3	205,9	294,1	1,75
EXPERIMENTO 3	70% NaOH	12,22	45	35,3	205,9	294,1	5,24
EXPERIMENTO 4	50% NaOH	8,73	32,07	35,3	205,9	294,1	8,73
EXPERIMENTO 5	90% Na_2SiO_3	17,45	64,14	31,77	205,9	294,1	3,53
EXPERIMENTO 6	70% Na_2SiO_3	17,45	64,14	24,71	205,9	294,1	10,59
EXPERIMENTO 7	50% Na_2SiO_3	17,45	64,14	17,65	205,9	294,1	17,65

La tabla 4 muestra la temperatura y el tiempo de curado al que son sometidos los geopolímeros en los diferentes experimentos.

Tabla 4. Condiciones de operación para la formación del geopolímero

Tiempo de curado al aire antes de entrar en la mufla	Tiempo de curado en la mufla a 75°C	Tiempo de curado al aire después de salir de la mufla
2 días	2 días	7 días

El proceso llevado a cabo en los diferentes experimentos fue el siguiente:

a) Acondicionamiento de las materias primas y/o residuos:

El único componente que se debe de acondicionar es la arcilla, compuesto con grupo de minerales cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y tamaño. Se tritura y se hace pasar a través de un tamiz con el objetivo de obtener un material fino, homogéneo y que se mezcle correctamente con las cenizas volantes. El resto de materias primas no necesita un acondicionamiento previo.

Un tipo de aditivo alcalino residual suministrado por la industria eran rocas, por lo que también se necesitaba triturar hasta conseguir un tamaño de partícula menor al milímetro. Los residuos ácidos que irán al vertedero, fueron analizados sin tratamiento previo pese a su gran contenido en agua (humedad), porque así lo requería la industria.

b) Mezclado de arcilla y cenizas

Una vez pesada la cantidad deseada de arcilla y cenizas, se debe de mezclar al menos durante un tiempo de diez minutos. En los últimos experimentos también se introducía en la mezcla los 2 tipos de residuos ácidos dados por la industria.

c) Preparación de la disolución NaOH-Na₂SiO₃-activador residual

Mientras se realiza la mezcla cenizas-arcilla, se prepara la disolución, que contiene hidróxido de sodio, silicato de sodio, agua destilada y los aditivos alcalinos residuales.

Dicha disolución se obtiene, realizando el pesado y el mezclado de estos componentes. Se sustituyó el activador alcalino comercial (NaOH y/o Na₂SiO₃) por un 10%-30%-50% e incluso 70% del activador residual.

d) Adición de la disolución activadora sobre la mezcla

En el momento en el que han transcurrido los diez minutos de mezclado (arcilla-cenizas) y se ha realizado la disolución indicada previamente, se añade con una pipeta la disolución sobre la mezcla arcilla-cenizas. En el caso de que contengan sólidos suspendidos se introduce de forma directa con un vaso de precipitados lentamente.

e) Mezclado de la pasta alcalina

El siguiente de los pasos, consiste en mezclar al menos durante cinco minutos los componentes indicados previamente (arcilla, cenizas y la disolución). Una vez que ha transcurrido el tiempo estimado, se obtiene la pasta alcalina con la que se va a realizar posteriormente el producto activado alcalinamente.

f) Formación de la pieza geopolimérica

En primer lugar, se debe de ajustar la prensa según las características deseadas, para posteriormente introducir la pasta alcalina formada en ella. En segundo lugar, se pone en marcha la prensa y tras un determinado tiempo se obtendrá el geopolímero.

g) Curado del polímero inorgánico

El siguiente paso consiste en cocer el geopolímero, para que este adquiera mayor dureza y resistencia. La variación de la temperatura provoca que las características del material alcalino se vean afectadas. Como nuestro objetivo no es el estudio de la temperatura de curado, la mantenemos a 75°C en todos nuestros ensayos.

h) Tiempo de curado

El tiempo de curado se puede definir como, el proceso por el cual el material activado alcalinamente adquiere dureza, debido a la cristalización de los hidróxidos, y se corresponde con el tiempo físico que está el material activado alcalinamente a

temperatura ambiente. Una vez que ha transcurrido el tiempo establecido, se puede dar por finalizado el proceso de formación del producto activado alcalinamente.

4.4. Ensayos de laboratorio

A continuación se describe los diferentes ensayos llevados a cabo para analizar ciertas propiedades físicas y químicas de los geopolímeros obtenidos en el proceso mencionado anteriormente. Se busca aquel activador alcalino que otorgue las mejores propiedades al geopolímero, absorción de agua y de resistencia a flexión, además de que garantice el mayor pH para después neutralizar los residuos ácidos que irán al verteradero.

a) Ensayo de absorción:

La absorción de agua es una propiedad definida como la capacidad de los materiales porosos para retener una cierta capacidad de líquido en sus espacios de aire. Es una propiedad imprescindible para evaluar la resistencia del producto en el ambiente.

La absorción de agua se determina introduciendo las muestras cocidas completamente en agua a presión atmosférica y temperatura ambiente hasta la saturación.

La absorción de agua se mide como un porcentaje de la masa saturada de la muestra, utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Absorción (\%)} = \frac{M_f - M}{M} \times 100 \text{ (ecuación 1)}$$

Donde:

- ✦ M_f : Masa de la pieza tras el ensayo de absorción de agua (Kg)
- ✦ M : Masa de la pieza antes del ensayo de absorción de agua (Kg)

b) Ensayo de resistencia a flexión:

Resistencia a la flexión o módulo de ruptura (σ_f) es una prueba importante para evaluar la calidad mecánica del material e imprescindible si va a utilizarse el producto como material de construcción. Antes de la realización de la prueba, con el calibrador se mide la longitud de las muestras, ya que se requerirán estos datos para calcular la resistencia

a flexión. Una vez realizado dicho paso, se sitúa la pieza en el centro del punto de carga. La velocidad de carga es fija y la prueba se realiza mediante la aplicación de una carga inicial que se incrementa continuamente hasta una determinada carga máxima en la que se produce la rotura de la pieza. La carga de ruptura aplicada a la muestra se registra y los valores medios a la flexión se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3 \times F_m \times l}{2 \times b \times h^2} \text{ (ecuación 2)}$$

Donde:

- ✦ σ_f : Tensión de rotura (N/mm²)
- ✦ F_m : Fuerza máxima en el momento de rotura (N)
- ✦ b : Anchura del ladrillo (mm)
- ✦ h : Espesor del ladrillo (mm)
- ✦ l : Distancia entre los centros de los rodillos de soporte exteriores (mm)

c) Lixiviación. Ensayo de conformidad de residuos granulares y lodos. UNE-EN 12457-4

Los ensayos deben realizarse sobre materiales con un tamaño de partícula de al menos el 95% en masa menor que 10 mm. La muestra de laboratorio debe tamizarse o triturarse. El material no triturable debe separarse y anotarse su peso y la naturaleza del material. La temperatura de secado no debe ser superior a 40°C.

La masa del residuo seco debe determinarse a 105 ± 5 °C de acuerdo a la norma ISO 11465. Esta determinación debe realizarse en paralelo sobre una porción de ensayo diferente de la porción de ensayo de la lixiviación. El contenido en materia seca se calcula según la ecuación 3:

$$DR = \frac{M_D}{M_W} \times 100 \text{ (ecuación 3)}$$

Siendo:

- ✦ DR tasa de contenido en materia seca (%)
- ✦ M_D masa de la porción de ensayo una vez secada (Kg)
- ✦ M_W masa de porción de ensayo antes de secar (Kg)

La tasa de contenido en humedad (MC) en % se calcula según la ecuación 4:

$$MC = \frac{(M_W - M_D)}{M_D} \times 100 \text{ (ecuación 4)}$$

Se prepara una porción de ensayo con una masa total M_W (ecuación 5) que contenga de $0,090 \pm 0,005$ Kg de materia seca (M_D):

$$M_W = \frac{M_D}{DR} \times 100 \text{ (ecuación 5)}$$

Siendo:

- ✦ DR: tasa de contenido en materia seca (%)
- ✦ M_D : masa de la porción de ensayo una vez secada (Kg)
- ✦ M_W : masa de porción de ensayo antes de secar (Kg)

Se añade una cantidad de lixiviante (L) que establezca una relación líquido/sólido (L/S) de $10 \text{ l/kg} \pm 2\%$ durante la extracción. La cantidad de lixiviante se calcula con la ecuación 6:

$$L = \left(10 - \frac{MC}{100}\right) \cdot M_D \text{ (ecuación 6)}$$

Siendo:

- ✦ L volumen de lixiviante empleado
- ✦ M_D masa seca de la porción de ensayo (Kg)
- ✦ MC tasa de contenido de humedad (%)

Se coloca la botella en un dispositivo de agitación durante $24 \text{ h} \pm 0.5\text{h}$.

Se filtra el eluato sobre filtros de membrana de $0.45 \mu\text{m}$ empleando dispositivos de filtración de presión o de vacío. Se mide inmediatamente la conductividad (mS/cm) y el pH del eluato.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterización de las materias primas como fuentes de aluminosilicatos

5.1.1. Cenizas volantes de combustión de carbón

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de la composición de las cenizas volantes. Estas cenizas presentan 3 componentes mayoritarios, el óxido de silicio, el óxido de aluminio y el óxido de hierro, llegando a constituir más del 80% del total de las cenizas volantes. Esta gran cantidad de óxidos de silicio y aluminio les da la capacidad de ser excelentes materiales precursores de los geopolímeros. La pérdida de masa por ignición fue de un 6,59% del total y los demás óxidos mencionados no llegan al 5% del total de forma individual. Además se muestran los elementos traza que contienen las cenizas en partes por millón.

Tabla 5. Caracterización en óxidos y elementos traza de las cenizas volantes

Óxidos (%)		Elementos traza (ppm)	
SiO ₂	56,15	Cr	90
Al ₂ O ₃	20,22	Ni	80
Fe ₂ O ₃	7,45	Cu	70
MnO	0,102	Zn	90
MgO	1,61	As	48
CaO	3,44	Se	17
Na ₂ O	0,82	Mo	12
K ₂ O	1,8	Cd	3
TiO ₂	0,835	Sb	2,5
P ₂ O ₅	0,68	Ba	1970
LOI	6,59	Hg	60
		Pb	18

En la Figura 7 se representa los resultados obtenidos en la difracción de rayos X. En el difractograma se observa las fases cristalinas presentes en las cenizas volantes. El óxido de silicio está en forma de cuarzo con picos a 21°, 27°, 39° y 50°. Además se puede observar óxidos de hierro como la magnetita (Fe₃O₄), la hematita (Fe₂O₃) y wustita (FeO), de óxidos de aluminio (Al₂O₃), de óxidos de magnesio como la pericasita (MgO),

dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) así como grupos hidratados de calcio. Caracterización mineralógica de las cenizas volantes mediante DRX

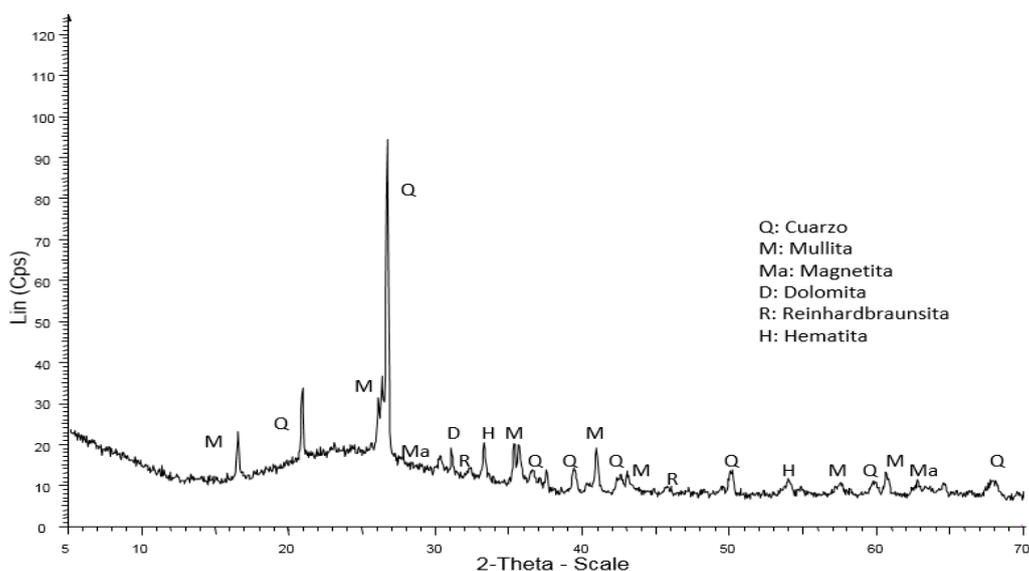


Figura 7. Caracterización mineralógica de las cenizas volantes mediante DRX

5.1.2. Arcillas

Los compuestos que forman parte de la arcilla se presentan en la Tabla 9. Al igual que las cenizas volantes, las arcillas están formadas por 3 óxidos mayoritarios, los óxidos de silicio, de aluminio y de hierro pero en mayores proporciones llegando a superar el 85% del total de la arcilla. La pérdida de masa por ignición es del 5,78% y tampoco el resto de óxidos minoritarios supera el 5% de la masa total individualmente.

Tabla 6. Caracterización en óxidos y elementos traza de la arcilla

Óxidos (%)		Elementos traza (ppm)	
SiO ₂	64,22	Cr	46
Al ₂ O ₃	16,93	Ni	29
Fe ₂ O ₃	5,94	Cu	27
MnO	0,06	Zn	139
MgO	0,89	As	30
CaO	0,52	Mo	<2
Na ₂ O	0,58	Cd	<0,5
K ₂ O	3,03	Ba	483
TiO ₂	0,83	Pb	28
P ₂ O ₅	0,08		
LOI	5,78		

Las fases cristalinas presentes en las arcillas se muestran en la Figura 8 en su difractograma. Como se puede observar, presenta cuarzo, hematita y caolinita. El elevado contenido de sílice que presenta se pone de manifiesto en la determinación de fases presentando cuarzo como mayoritario y silicatos, tales como la moscovita y la dickita.

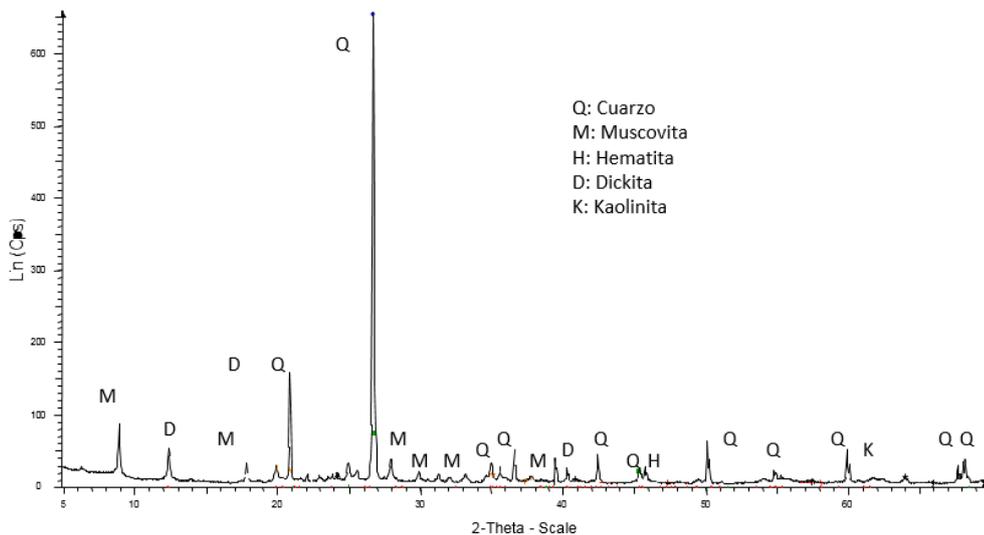


Figura 8. Caracterización mineralógica de la arcilla mediante DRX

5.2. Caracterización de los aditivos alcalinos

5.2.1. Activadores alcalinos comerciales

- ✓ **Hidróxido sódico (NaOH):** sólido esférico de color blanquecino sin olor, soluble en agua y en contacto con ella libera una gran cantidad de calor.
- ✓ **Silicato sódico (Na₂SiO₃):** líquido transparente sin olor, que posee una gran viscosidad.



Figura 9. NaOH sólido y Na₂SiO₃ líquido, respectivamente

5.2.2. Activadores alcalinos residuales

Fueron clasificados en 2 tipos según su estado de agregación, líquido y sólido. Además el sólido se subdivide en otras 3 clases según su morfología, polvo con un diámetro de partícula menor a las 45 micras, rocas con un tamaño de partícula mucho mayor y lodo debido a su gran humedad.

✓ Activadores alcalinos residuales líquidos:

- ✦ Lechada de Ca y Mg y lechada de CaO



Figura 10. Activadores alcalinos residuales líquidos: Lechada de Ca y Mg, y Lechada de CaO, respectivamente

Ambos activadores residuales poseen cierto color blanquecino porque poseen sólidos suspendidos blancos, aunque la lechada de Ca y Mg tiene una tonalidad un poco más blanca que la lechada de CaO.

✓ Activadores alcalinos residuales sólidos:

- Polvos con un diámetro de partícula $<45\mu\text{m}$
- ✦ Carbonato sódico [$\text{Na}_2\text{CO}_3 > 90\%$] y Bicarbonato sódico [$\text{NaHCO}_3 > 90\%$]



Figura 11. Activadores alcalinos residuales sólidos: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > 90\%$ y $\text{NaHCO}_3 > 90\%$

Ambos son polvos blancuecinos con mal olor que a simple vista no somos capaces de diferenciar.

- Lodos (arenas húmedas)
 - ✦ $\text{Si-CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2$



Figura 12. Activador alcalino residual sólido: $\text{Si-CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2$

El $\text{Si-CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2$ es considerado como lodo por su gran contenido en humedad lo que hace que se apelmace y se formen “pelotas” con mayor diámetro de partícula.

- Rocas
 - ✦ Rocas de CaO



Figura 13. Activador alcalino residual sólido: Rocas de CaO

Las rocas de CaO son trituradas y pasadas por un tamiz de 1 mm previamente.

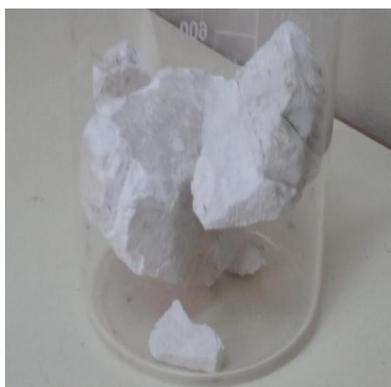


Figura 14. Rocas de CaO sin triturar

En la Tabla 7 se caracteriza a los diferentes activadores alcalinos en función de su aspecto, humedad y pH:

Tabla 7. Caracterización de las corrientes alcalinas residuales

CORRIENTE RESIDUAL	ESTADO	ASPECTO VISUAL	HUMEDAD (%)	PH
Lechada de Ca y Mg	Líquido	Líquido con partículas en suspensión		11,27 ± 0,05
Lechada de CaO	Líquido	Líquido con partículas en suspensión		11,56 ± 0,11
Si-CaCO ₃ -CaOH	Sólido	Sólido	6,59	12,55 ± 0,26
Rocas de CaO	Sólido	Piedras blancas	3,78	12,67 ± 0,03
Na ₂ CO ₃ > 90%	Sólido	Polvo blanco	1,81	11,38 ± 0,01
NaHCO ₃ > 90%	Sólido	Polvo blanco	1,18	8,19 ± 0,59

Para conseguir neutralizar los residuos ácidos con el fin de que se consideren residuos no peligrosos para posteriormente llevar a vertedero se necesita un pH más elevado de estos activadores residuales, por lo que en un principio el Si-CaCO₃-CaOH y las rocas de CaO serían las corrientes alcalinas óptimas para sustituir al activador alcalino comercial.

5.3. Caracterización de residuos hidrometalúrgicos ácidos

Son los residuos que se pretenden inmovilizar mediante la geopolimerización para su posterior vertido:

- ❖ Esponjas de cadmio con un pH de 4 y los lodos de manganeso con un pH de 2



Figura 15. Residuos ácidos: Esponjas de Cadmio y Lodos de Manganeso, respectivamente

Las esponjas de cadmio tienen una tonalidad marrón, con un tamaño de partícula muy variado (formándose incluso grandes piedras de residuo). Los lodos de manganeso también poseen partículas con tamaños diferentes, son negros y poseen cierto mal olor.

5.4. Viabilidad de utilización de corrientes residuales alcalinas en procesos de geopolimerización

El principal objetivo del trabajo de fin de grado es identificar que corrientes alcalinas residuales son aptas para sustituir al hidróxido sódico o al silicato sódico que conforman la disolución activadora de la fuente de aluminosilicatos y comprobar cómo influye dicha sustitución en la resistencia a flexión, en la absorción de agua y en el pH final de los geopolímeros.

El ensayo de ruptura a flexión y absorción de agua se ha realizado por cuadruplicado y el ensayo de lixiviación de equilibrio por triplicado.

5.4.1. Sustitución del NaOH comercial

Los datos de la resistencia a flexión y de la absorción del agua de los geopolímeros en los que se ha sustituido el NaOH comercial por las diferentes corrientes residuales alcalinas aparecen en la Tabla 8 y en la Tabla 9. Estas propiedades muestran la consistencia y resistencia mecánica del material.

En la Tabla 8, la relación ceniza/arcilla es 0,7 mientras que en la Tabla 9 los geopolímeros solo están formados por cenizas volantes. El geopolímero de referencia es aquel en el que solo se utilizan activadores alcalinos comerciales sin ser sustituidos por ninguna corriente residual.

Tabla 8. Resistencia a flexión y absorción de agua de geopolímeros de arcilla y ceniza sustituyendo NaOH comercial con corrientes residuales alcalinas

CORRIENTE RESIDUAL	% NaOH SUSTITUIDO	RUPTURA FLEXIÓN (MPa)	ABSORCIÓN DE AGUA (%)
Referencia	0	13,18 ± 1,46	6,54 ± 0,20
Lechada de Ca y Mg	10	10,39 ± 0,93	8,02 ± 0,28
	30	8,95 ± 0,93	6,62 ± 0,34
	50	10,26 ± 1,08	6,92 ± 0,28
Lechada de CaO	10	11,10 ± 0,94	7,60 ± 0,23
	30	9,19 ± 1,10	6,86 ± 0,04
	50	7,03 ± 0,89	7,58 ± 1,46
Si-CaCO ₃ -CaOH	10	Expansión en ladrillos	
	30		
	50		
Rocas de CaO	10	Expansión en ladrillos	
	30		
	50		
Na ₂ CO ₃ >90%	10	11,84 ± 1,77	7,02 ± 0,15
	30	13,16 ± 3,23	6,74 ± 0,33
	50	11,87 ± 0,48	6,58 ± 0,26
NaHCO ₃ >90%	10	12,85 ± 0,98	7,81 ± 0,08
	30	12,29 ± 1,38	6,59 ± 0,33
	50	8,41 ± 2,08	6,08 ± 0,25

La ruptura a flexión del geopolímero de referencia es 13,18 MPa y la absorción de agua es 6,54%. La resistencia a flexión va disminuyendo al aumentar la cantidad de corriente alcalina residual que sustituye al NaOH comercial hasta valores alrededor de los 7 MPa mientras que la absorción de agua no varía significativamente.

Tabla 9. Resistencia a flexión y absorción de agua de geopolímeros de ceniza (sin arcilla) sustituyendo NaOH comercial con corrientes residuales alcalinas

CORRIENTE RESIDUAL	% NaOH SUSTITUIDO	RUPTURA FLEXIÓN (MPa)	ABSORCIÓN DE AGUA (%)
Referencia	0	3,60 ± 0,34	15,81 ± 0,58
Lechada de Ca y Mg	10	2,71 ± 0,56	14,06 ± 2,44
	30	4,81 ± 0,76	14,56 ± 0,21
	50	2,66 ± 0,34	15,95 ± 1,83
Lechada de CaO	10	4,33 ± 0,66	16,07 ± 0,82
	30	3,56 ± 0,62	15,96 ± 0,22
	50	1,73 ± 0,12	18,03 ± 0,63
Si-CaCO ₃ -CaOH	10	Expansión en ladrillos	
	30		
	50		
Rocas de CaO	10	Expansión en ladrillos	
	30		
	50		
Na ₂ CO ₃ >90%	10	5,38 ± 0,26	13,76 ± 0,23
	30	4,14 ± 0,45	13,82 ± 0,34
	50	3,21 ± 1,66	14,56 ± 0,53
NaHCO ₃ >90%	10	4,85 ± 0,45	14,26 ± 2,13
	30	4,43 ± 1,10	14,12 ± 0,68
	50	4,10 ± 0,57	14,79 ± 0,58

Al quitar totalmente la arcilla, las propiedades del geopolímero empeoran radicalmente. La resistencia a flexión del geopolímero de referencia disminuye hasta 3,6 MPa y la absorción de agua aumenta hasta el 15,81%. La influencia en estas propiedades es muy similar al mencionado en la anterior tabla.

La alcalinidad es una medida de la capacidad de un compuesto para neutralizar ácidos. El pH está fuertemente relacionado con esta propiedad y se necesita tener unos geopolímeros lo más alcalinos posibles para poder neutralizar los residuos hidrometalúrgicos.

En la Tabla 10 se muestra el pH medido en los lixiviados obtenidos en los ensayos de equilibrio sustituyendo el NaOH por la corriente activadora residual. La relación ceniza/arcilla es 0,7. Los resultados del pH del lixiviado de geopolímeros formados exclusivamente a partir de cenizas volantes no se mostrarán, ya que para que cumpla

correctamente las funciones como elemento de construcción o para solidificar/estabilizar cargas tóxicas, el geopolímero debe tener una resistencia mecánica mínima que no posee.

Tabla 10. pH del lixiviado de geopolímeros formados a partir de la sustitución de NaOH por corrientes alcalinas residuales

CORRIENTE RESIDUAL	% NaOH SUSTITUIDO	PH DEL LIXIVIADO (ENSAYO DE EQUILIBRIO, UNE-EN-12457-4)
Referencia	0	11,32 ± 0,12
Lechada de Ca y Mg	10	11,58 ± 0,07
	30	11,44 ± 0,14
	50	11,05 ± 0,07
Lechada de CaO	10	11,30 ± 0,08
	30	11,52 ± 0,18
	50	11,10 ± 0,14
Si-CaCO ₃ -CaOH	10	Expansión en ladrillos
	30	
	50	
Rocas de CaO	10	Expansión en ladrillos
	30	
	50	
Na ₂ CO ₃ >90%	10	12,01 ± 0,06
	30	11,98 ± 0,08
	50	11,87 ± 0,12
NaHCO ₃ >90%	10	12,14 ± 0,10
	30	12,03 ± 0,07
	50	11,69 ± 0,09

El pH está entre 11 y 12,3 y es independiente del porcentaje de sustitución y de la corriente activadora residual que sustituya al NaOH.

5.4.2. Sustitución del Na₂SiO₃ comercial

Los datos de la resistencia a flexión y de la absorción del agua para los geopolímeros en los que se ha sustituido el Na₂SiO₃ comercial por las diferentes corrientes residuales alcalinas aparecen en la Tabla 11 y en la Tabla 12.

En la Tabla 11, la relación ceniza/arcilla es 0,7 mientras que en la Tabla 12 que más adelante se presentará, los geopolímeros vuelven a estar formados por cenizas volantes, sin arcilla.

Tabla 11. Resistencia a flexión y absorción de agua de geopolímeros de arcilla y ceniza sustituyendo Na_2SiO_3 comercial con corrientes residuales alcalinas

CORRIENTE RESIDUAL	% Na_2SiO_3 SUSTITUIDO	RUPTURA FLEXIÓN (MPa)	ABSORCIÓN DE AGUA (%)
Referencia	0	$13,18 \pm 1,46$	$6,54 \pm 0,20$
Lechada de Ca y Mg	10	$7,44 \pm 0,89$	$8,53 \pm 0,24$
	30	$6,92 \pm 1,44$	$6,91 \pm 0,39$
	50	$5,13 \pm 0,90$	$7,51 \pm 1,14$
Lechada de CaO	10	$7,61 \pm 0,73$	$8,28 \pm 0,28$
	30	$7,87 \pm 1,10$	$7,76 \pm 0,14$
	50	$6,93 \pm 1,05$	$10,07 \pm 0,61$
Si- CaCO_3 -CaOH	10	Expansión en ladrillos	
	30		
	50		
Rocas de CaO	10	Expansión en ladrillos	
	30		
	50		
$\text{Na}_2\text{CO}_3 > 90\%$	10	$12,40 \pm 0,79$	$7,85 \pm 0,19$
	30	$7,72 \pm 1,52$	$6,41 \pm 0,76$
	50	$8,06 \pm 1,06$	$6,51 \pm 0,74$
$\text{NaHCO}_3 > 90\%$	10	$8,29 \pm 0,59$	$8,39 \pm 0,22$
	30	$10,48 \pm 1,18$	$6,78 \pm 0,12$
	50	$7,33 \pm 1,49$	$5,80 \pm 0,83$

La resistencia a flexión disminuye al introducir mayor cantidad de activador alcalino residual sustituyendo al Na_2SiO_3 pero de forma más significativa que cuando se sustituye al NaOH. La absorción de agua presenta resultados muy complejos y su variación sigue siendo despreciable.

En las Figuras 16, 17, 18 y 19 se puede ver los geopolímeros obtenidos al sustituir el Na_2SiO_3 por cada una de las corrientes alcalinas residuales



Figura 16. Geopolímeros activados sustituyendo el Na_2SiO_3 por lechadas de Ca y Mg

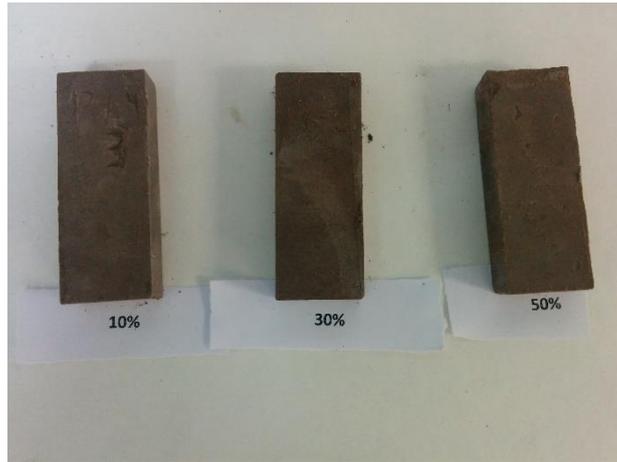


Figura 17. Geopolímeros activados sustituyendo el Na_2SiO_3 por lechadas de CaO



Figura 18. Geopolímeros activados sustituyendo el Na_2SiO_3 por carbonato sódico



Figura 19. Geopolímeros activados sustituyendo el Na_2SiO_3 por bicarbonato sódico

Tabla 12. Resistencia a flexión y absorción de agua de geopolímeros de ceniza (sin arcilla) sustituyendo Na_2SiO_3 comercial con corrientes residuales alcalinas

CORRIENTE RESIDUAL	% Na_2SiO_3 SUSTITUIDO	RUPTURA FLEXIÓN (MPa)	ABSORCIÓN DE AGUA (%)
Referencia	0	$3,60 \pm 0,34$	$15,81 \pm 0,58$
Lechada de Ca y Mg	10	$1,87 \pm 0,30$	$15,88 \pm 1,05$
	30	$3,34 \pm 0,27$	$14,95 \pm 0,57$
	50	$2,82 \pm 0,37$	$15,09 \pm 0,37$
Lechada de CaO	10	$2,88 \pm 1,38$	$16,63 \pm 0,73$
	30	$1,67 \pm 0,36$	$16,40 \pm 0,57$
	50	$1,96 \pm 1,01$	$17,08 \pm 0,71$
Si- CaCO_3 -CaOH	10	Expansión en ladrillos	
	30		
	50		
Rocas de CaO	10	Expansión en ladrillos	
	30		
	50		
$\text{Na}_2\text{CO}_3 > 90\%$	10	$4,42 \pm 0,55$	$14,57 \pm 0,22$
	30	$3,97 \pm 0,86$	$14,01 \pm 0,08$
	50	$2,89 \pm 0,83$	$13,71 \pm 0,37$
$\text{NaHCO}_3 > 90\%$	10	$5,94 \pm 0,96$	$14,16 \pm 0,39$
	30	$3,86 \pm 0,77$	$13,86 \pm 0,40$
	50	$4,52 \pm 0,79$	$14,04 \pm 0,70$

También los valores de la resistencia a flexión y la absorción de agua son bastante peores que los obtenidos con arcilla y cenizas. Estos geopolímeros también poseen una resistencia a flexión inferior a los 6 MPa y una absorción de agua superior al 13%.

La ausencia de arcilla, muestra el carácter más poroso que tienen las cenizas volantes ya que la absorción de agua es mayor y la resistencia a flexión menor debido a la formación de poros internos en el geopolímero.

En la Tabla 13, se muestran los datos del pH del lixiviado de los diferentes geopolímeros en los que se ha sustituido el Na_2SiO_3 por las corrientes alcalinas residuales, nuevamente para una relación de ceniza/arcilla de 0,7.

Tabla 13. pH del lixiviado de geopolímeros formados a partir de la sustitución de Na_2SiO_3 por corrientes alcalinas residuales

CORRIENTE RESIDUAL	% Na_2SiO_3 SUSTITUIDO	PH DEL LIXIVIADO (ENSAYO DE EQUILIBRIO, UNE-EN-12457-4)
Referencia	0	11,32 ± 0,12
Lechada de Ca y Mg	10	11,61 ± 0,19
	30	11,51 ± 0,17
	50	10,93 ± 0,08
Lechada de CaO	10	11,39 ± 0,13
	30	11,70 ± 0,18
	50	11,21 ± 0,39
Si- CaCO_3 -CaOH	10	Expansión en ladrillos
	30	
	50	
Rocas de CaO	10	Expansión en ladrillos
	30	
	50	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 > 90\%$	10	12,10 ± 0,09
	30	12,14 ± 0,10
	50	12,20 ± 0,14
$\text{NaHCO}_3 > 90\%$	10	12,23 ± 0,06
	30	11,86 ± 0,12
	50	11,60 ± 0,10

El pH vuelve a estar entre 11 y 12,5 independientemente del activador alcalino residual.

De las anteriores Tablas podemos deducir que las corrientes alcalinas residuales que pueden sustituir a los activadores comerciales son la lechada de Ca y Mg, la lechada de CaO, el carbonato sódico y el bicarbonato sódico. El Si- CaCO_3 -CaOH y las rocas de CaO sufrieron la expansión en los ladrillos en un tiempo aproximado de un solo 1 día, como se puede observar en la Figura 20.



Figura 20. Expansión en los ladrillos de ceniza activados con las rocas de CaO

5.5. Obtención de materiales de construcción mediante geopolimerización introduciendo aditivos residuales

Los geopolímeros deben presentar la mayor resistencia a flexión y la menor absorción de agua posible excluyendo desde un principio a los activadores residuales que han sufrido expansión.

También se observa en las Tablas anteriores que los compuestos que contienen ceniza y arcilla, en vez de solo ceniza, poseen resistencias a flexión más elevadas y una absorción de agua mucho menor muy similar a las de referencia. Por lo que el uso de geopolímeros constituidos solamente por ceniza queda descartado.

Las corrientes alcalinas residuales que proporcionan una resistencia a flexión mayor y una absorción de agua menor son el carbonato sódico y el bicarbonato sódico (corrientes alcalinas residuales sólidas). Estos 2 aditivos alcalinos residuales son los más adecuados para utilizarse como elementos de construcción.

Los activadores alcalinos sólidos proporcionan mejores propiedades físicas al geopolímero, aunque estas variaciones no son significativas y cualquiera de estos 4 materiales podría utilizarse en el sector de la construcción. El factor más influyente en estas propiedades sería la humedad, ya que el contenido en agua de un residuo líquido es bastante mayor al de un residuo sólido. Una disminución del contenido en agua incrementa la concentración de silicato en la fase acuosa, facilitando la policondensación de los oligómeros y el endurecimiento final de la estructura geopolimérica disminuyendo la formación de grietas.

En las referencias buscadas, los activadores residuales solo han sustituido a los silicatos solubles y no al ion alcalino, por lo que solo se tendrá en cuenta cómo afecta esta sustitución referido al Na_2SiO_3 . En la Tabla 14 se muestra la resistencia a flexión y la absorción de agua para sustituciones del Na_2SiO_3 por carbonato y bicarbonato sódico.

Tabla 14. Ruptura a flexión y absorción de agua de geopolímeros usando carbonato y bicarbonato sódico como activador alcalino

CORRIENTE RESIDUAL	% Na ₂ SiO ₃ SUSTITUIDO	RUPTURA FLEXIÓN (MPa)	ABSORCIÓN DE AGUA (%)
Na ₂ CO ₃ >90%	10	12,40 ± 0,79	7,85 ± 0,19
	30	7,72 ± 1,52	6,41 ± 0,76
	50	8,06 ± 1,06	6,51 ± 0,74
	70	7,85 ± 0,64	6,40 ± 0,25
NaHCO ₃ >90%	10	8,29 ± 0,59	8,39 ± 0,22
	30	10,48 ± 1,18	6,78 ± 0,12
	50	7,33 ± 1,49	5,80 ± 0,83
	70	6,57 ± 0,95	5,6 ± 0,34

En la Figura 21 se observa como afecta la sustitución del Na₂SiO₃ por el carbonato y bicarbonato sódico a la absorción del agua del geopolímero.

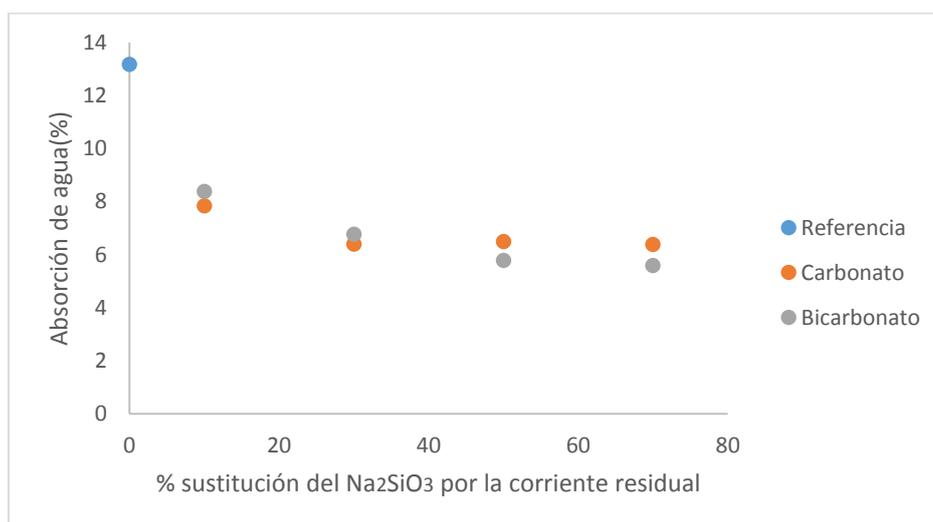


Figura 21. Absorción de agua de geopolímeros obtenidos a partir de la sustitución del Na₂SiO₃ por carbonato y bicarbonato sódico

Al aumentar el porcentaje de sustitución del Na₂SiO₃ por el carbonato o bicarbonato sódico, la absorción de agua disminuye de forma despreciable. Aunque se ve una clara referencia con la absorción de agua que posee el geopolímero de referencia.

En la Figura 22 se muestra la influencia que tiene la sustitución Na₂SiO₃ por el carbonato y bicarbonato sódico en la resistencia a flexión de los geopolímeros.

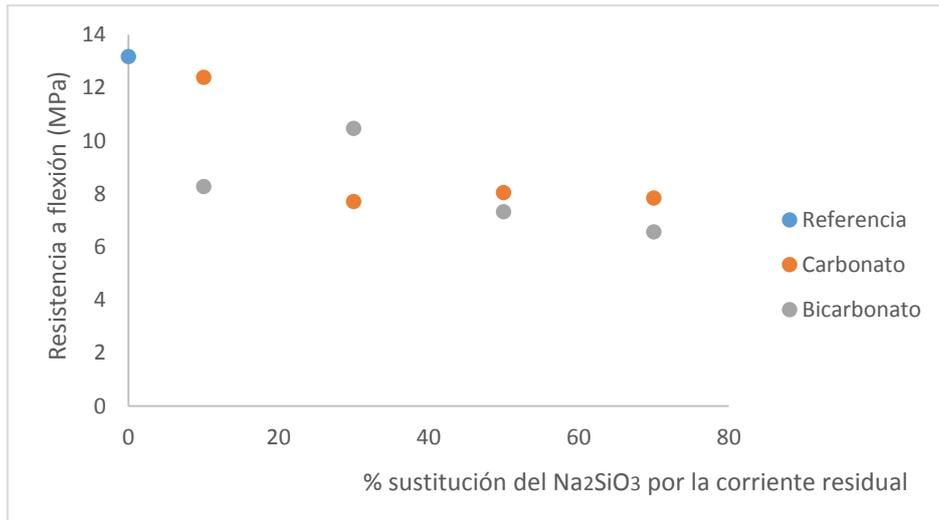


Figura 22. Resistencia a flexión de geopolímeros obtenidos a partir de la sustitución del Na₂SiO₃ por carbonato y bicarbonato sódico

Respecto a la resistencia a flexión, esta disminuye al aumentar la cantidad de activador residual. Se puede observar que el rol que desempeña el silicato soluble en la geopolimerización también es importante.

5.6. Solidificación/Estabilización de residuos ácidos usando carbonato sódico como activador alcalino

Una vez estudiada la aplicación de estos geopolímeros como elementos de construcción, se mezclaron los geopolímeros activados con carbonato y aditivos comerciales, porque eran los que mejores propiedades otorgaban al sustituir Na₂SiO₃ comercial, siendo muy similares a los de referencia, con los residuos tóxicos o peligrosos procedentes de los procesos hidrometalúrgicos para su solidificación/estabilización. Como el coste de vertido va en función de las toneladas que se vierten, nuestro objetivo primordial es introducir la mayor cantidad de estos residuos y la menor cantidad posible de geopolímero.

$$\text{Coste} = f(\text{cantidad}) = \text{geopolímero} + \text{residuo}$$

Además para que sea lo más rentable posible, se sustituyó el 70% del silicato sódico por carbonato sódico.

Se formaron geopolímeros con el residuo ácido tal cual fue entregado por la industria sin ningún tipo de pretratamiento. En las Figuras 23 y 24 se observa los geopolímeros formados con los residuos ácidos.

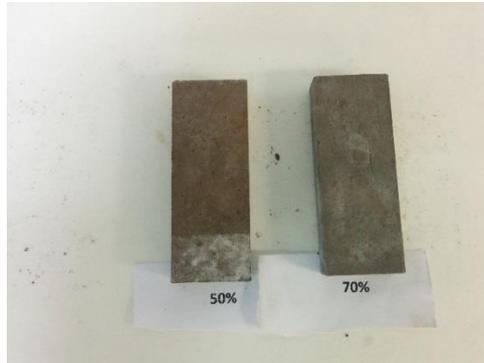


Figura 23. Geopolímeros con un 50 y un 70% de esponjas de Cadmio



Figura 24. Geopolímeros con un 50 y un 70% de lodos de Manganeso

La consistencia física, una propiedad importante en el proceso de solidificación/estabilización de estos geopolímeros fue aceptable, su resistencia a flexión fue en torno a 2-3 MPa. No se pudo utilizar un sistema de prensado debido a la humedad del residuo ácido.

En la Tabla 15 se muestra los valores límite de diferentes elementos para residuos no peligrosos que van a ir al vertedero según la Orden Ministerial AAA/661/2013. Además se presenta la concentración de estos elementos presentes en los diferentes lixiviados obtenidos de la mezcla del geopolímero con los residuos hidrometalúrgicos.

El ensayo de lixiviación de equilibrio se realizó por triplicado y la medición del pH y de los metales también por triplicado.

Tabla 15. Resultados del ensayo de lixiviación de equilibrio para las muestras S/E de residuos ácidos

TIPO DE RESIDUO		-	Esponjas de Cd	Esponjas de Cd	Esponjas de Cd	Esponjas de Cd	Lodos de Mn	Lodos de Mn	Lodos de Mn	Lodos de Mn
% de residuo		0	50	50	70	70	50	50	70	70
% Carbonato		70	0	70	0	70	0	70	0	70
% Na ₂ SiO ₃		30	100	30	100	30	100	30	100	30
Valores Límite para residuos no peligrosos (L/S = 10, <10mm)	mg/kg	Valores del lixiviado (L/S = 10)								
Cd	1	<0,3 ± 0,15	<0,3 ± 0,28	0,8 ± 0,02	14,9 ± 0,76	2 ± 0,64	1,7 ± 0,37	1,3 ± 0,91	8,77 ± 0,29	17,1 ± 0,35
Cr total	10	<1 ± 0,07	<1 ± 0,05	<1 ± 0,05	<1 ± 0,06	<1 ± 0,06	<1 ± 0,04	<1 ± 0,12	<1 ± 0,07	<1 ± 0,20
Cu	50	<1 ± 0,16	<1 ± 0,09	<1 ± 0,16	<1 ± 0,19	<1 ± 0,12	<1 ± 0,1	<1 ± 0,02	3,6 ± 0,96	<1 ± 0,52
Ni	10	<1,5 ± 0,03	<1,5 ± 0,27	<1,5 ± 0,25	<1,5 ± 0,27	<1,5 ± 0,68	<1,5 ± 0,6	<1,5 ± 0,45	5,5 ± 0,88	<1,5 ± 0,36
Pb	10	<5 ± 0,09	<5 ± 0,57	<5 ± 0,68	<5 ± 0,31	<5 ± 0,23	<5 ± 0,81	<5 ± 0,68	<5 ± 0,32	<5 ± 0,73
Zn	50	1,4 ± 0,42	1,3 ± 0,36	4,1 ± 0,84	0,5 ± 0,21	1,1 ± 0,56	2,5 ± 0,93	0,7 ± 0,01	2300 ± 5,69	24,7 ± 0,26
pH	> 6	11,82 ± 0,02	11,71 ± 0,04	11,73 ± 0,03	10,05 ± 0,01	10,52 ± 0,02	8,21 ± 0,03	8,76 ± 0,02	6,54 ± 0,04	7,73 ± 0,05

Además de estos elementos, hay otros compuestos con valores límite como el arsénico, bario, mercurio, selenio, etc. no analizados por falta de tiempo. Otros como los fluoruros o la demanda química de oxígeno se analizaron en ciertas mezclas dando valores muy inferiores a los límites establecido por la Orden Ministerial.

En la tabla 15 se observa que el principal elemento que supera el valor límite establecido para residuos no peligrosos es el cadmio. Esto se debe a que las esponjas de cadmio contienen gran cantidad de este elemento con una media aproximada de 1,5 g por cada kg de residuo.

A partir del porcentaje de retención analizaremos cuanto cadmio es capaz de inmovilizar el geopolímero.

$$Retención (\%) = \frac{C_o (Cd) - C_f (Cd)}{C_o (Cd)} \times 100 \text{ Ecuación 7}$$

Donde:

- ✦ C_o : Concentración inicial del elemento o compuesto
- ✦ C_f : Concentración final del elemento o compuesto

En la Tabla 16 se muestra la capacidad de retención del cadmio en los procesos de solidificación/estabilización utilizando geopolímeros

Tabla 16. Retención o inmovilización total del cadmio en procesos S/E con geopolímeros

TIPO DE RESIDUO	Esponjas de Cd	Esponjas de Cd	Esponjas de Cd	Esponjas de Cd
% de residuo	50	50	70	70
% Carbonato	0	70	0	70
% Na ₂ SiO ₃	100	30	100	30
Cd	<0,3 ± 0,28	0,8 ± 0,02	14,9 ± 0,76	2 ± 0,64
Retención (%)	99,98	99,95	99,01	99,87
MEDIA (%)	99,70			

El porcentaje de retención medio del cadmio es del 99,70%. Aunque no cumpla la legislación se inmoviliza más del 99% de cadmio por lo que es un método muy eficiente para inmovilizar este elemento.

También hay que tener en cuenta que el manganeso que es el principal componente de los lodos de manganeso no tiene un valor límite en la Orden Ministerial.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de fin de grado se estudió la viabilidad como activador alcalino de varias corrientes residuales industriales, 2 líquidas (lechada de Ca y Mg, y lechada de CaO) y 4 sólidas (carbonato sódico, bicarbonato sódico, Si-CaCO₃-CaOH y rocas de CaO).

El Si-CaCO₃-CaOH y las rocas de CaO impidieron la formación del producto activado alcalinamente debido a la expansión en los ladrillos, mientras que la lechada de Ca y Mg, lechada de CaO, el carbonato sódico y el bicarbonato sódico fueron aptos para la activación de la matriz silicoaluminato sustituyendo tanto el NaOH como el Na₂SiO₃.

Para sustituciones del 10, 30 y 50% del NaOH y del Na₂SiO₃ por la lechada de Ca y Mg, la lechada de CaO, el carbonato y el bicarbonato sódico se obtuvieron resultados de absorción de agua en torno a 6 - 8% muy similares a los de referencia (matriz silicoaluminato activada exclusivamente con aditivos comerciales) y una resistencia a flexión ligeramente inferior a los de referencia (13,18 MPa) siendo esta menor cuanto mayor sea el porcentaje de sustitución del aditivo comercial. En base a estos resultados, se confirma la viabilidad de su aplicación como elementos de construcción.

Se analizó la influencia de la relación arcilla/ceniza en las propiedades finales del geopolímero. Utilizando solo ceniza, se obtuvieron valores de absorción mayores y de resistencia a flexión menores, en comparación a la relación de ceniza/arcilla de 0,7.

Los geopolímeros permiten inmovilizar el 99,61% del cadmio de los residuos ácidos hidrometalúrgicos, obteniendo valores de la concentración de Cd en los lixiviados por debajo de los límites de residuos no peligrosos establecidos por la Orden Ministerial AAA/661/2013 para mezclas esponjas de Cd-geopolímero del 50% (porcentaje de residuo respecto a la mezcla de ceniza-arcilla-residuo), por lo que sí es un método eficaz para solidificar y estabilizar este tipo de residuos. También el Cr total, el Cu, el Ni, el Pb y el Zn se consiguen inmovilizar no superando el valor límite de residuos no peligrosos de la misma Orden y el pH del lixiviado es mayor que 6, consiguiendo neutralizar el pH ácido de los residuos, siendo este adecuado para vertedero.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aineto Goñi, M. 2009. *Escorias y cenizas volantes de gasificación de carbón. Aplicación a la producción de áridos ligeros expandidos*. Acosta Echeverria, A., Romero Perez, M. (dir.). Tesis doctoral, Universidad de Castilla la Mancha.
- Alonso, S. y Palomo, A. (2001). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, 47 (1-2), 55–62.
- Barbosa, V. F. F. y MacKenzie, K. J. D. (2003). Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin*, 38 (2), 319-331.
- Cioffi, R., Maffucci, I. y Santoro, I. (2003). Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources Conservation and Recycling*, 40 (1), 27-38.
- Dacuba Garcia, J. 2014. *Valorización de cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón en matrices cerámicas y geopoliméricas: revisión bibliográfica*. Payán, A. A. (dir.). Trabajo de fin de carrera, Universidad de Cantabria.
- Damtoft, J. S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D. y Gartner E. M. (2008). Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38 (2), 115-127.
- Davidovits, J. (2002). *30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs*. Saint-Quentin: Institut Géopolymère
- Davidovits, J. (2015). *Geopolymer: Chemistry and Applications*. 4ª ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère
- Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A. y Criado, M. (2004). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement Concrete Research*, 36 (5), 1204-1209.
- Fernández-jiménez, A., Garcia-Lodeiro, I. y Palomo A. (2007). Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Material Science*, 42, 3055-3065.
- Gartner, E. M. (2004). Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements. *Cement and Concrete Research*, 34 (9), 1489-1498.

- Gluchovskij, V.D. (1959) "Gruntosilikaty" Gosstrojizdat Kiev, Patent USSR 245 627 (1967), Patent USSR 449894 (Patent appl. 1958, filled 1974).
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gómez, J. y Jalali S. (2008). Alkali activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, 22 (7), 1305-1314.
- Palomo, A., Grutzeck, M.W. y Blanco M.T. (1999). Alkali-Activated fly ashes: A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29 (8), 1323-1329.
- Panias, D., Giannopoulou, I. P. y Perraki, T. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301 (1-3), 246-254.
- Provis, J. L. y Jannie, S. J. 2014a. *Rilem: Alkali Activated Materials*. Sheffield: Springer.
- Provis, J. L. y Bernal, S. A. (2014b). Milestone in the analysis of alkali-activated binders. *Journal of Sustainable Cement-based Materials*, 4 (2), 74-84.
- Purdon, O. (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. *J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun.*, (59), 191–202.
- Rodríguez Martínez, E. D. 2009. *Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante*. Paya Bernabeu, J. y Monzó Balbuena, J. M. (dir.). Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia.
- Swanepoel J. C. y Syrtdom C. A. (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry*, 17 (8), 1143-1148.
- Van Jaarsveld, J. G. S. y Van Deventer, J. S. J. (1999). Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based. *Geopolymers Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (10), 3932-3941.
- Xu, H. y Van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*, 59 (3), 247–266.
- Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L. y Van Deventer J. S. J. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, 38 (4), 554-564.