



universidad
de león

TESIS DOCTORAL

PROCESOS DE MEJORA DE LA DURABILIDAD MEDIANTE BIOPOLÍMEROS EN HORMIGONES RECICLADOS

Processes For Improving Durability In Recycled Concretes Using Biopolymers

LORENA SERRANO GONZÁLEZ

Programa de doctorado en ingeniería de Biosistemas
Departamento de ingeniería y Ciencias Agrarias
Universidad de León

Dr. D. Andrés Juan Valdés
Catedrático de la Universidad de León

Dr. Dña. Julia M^a Morán del Pozo
Profesor Titular de la Universidad de León

León, 2023



TESIS DOCTORAL
**“PROCESOS DE MEJORA DE LA
DURABILIDAD MEDIANTE BIOPOLÍMEROS
EN HORMIGONES RECICLADOS”**



DÑA. LORENA SERRANO GONZÁLEZ
Ingeniera Geóloga

D Andrés Juan Valdés
Dr. Ingeniero agrónomo

Dña Julia M^a Morán del Pozo
Dra. Ingeniera agrónoma

Programa de doctorado en ingeniería de Biosistemas
Departamento de ingeniería y Ciencias Agrarias
Universidad de León

León, 2023

A mi familia
A vosotros Ana, Ángel, Samuel y Sergio

“La educación es el arma más poderosa que puedes usar para cambiar el mundo”

(Nelson Mandela)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a los doctores D. Andrés Juan Valdés y Dña. Julia M^a Morán del Pozo por haberme dado la oportunidad de formar parte de este proyecto, además de por su orientación y consejo durante todo este proceso.

A todas las personas que forman parte del grupo de investigación de materiales INMATECO, Nacho, Julia, Dani y Andrea, por todos sus consejos y toda la ayuda prestada, además de su paciencia y apoyo durante los ensayos.

También me gustaría agradecer a los dos técnicos de laboratorio, en especial a Ruth, por toda su ayuda y por estar siempre cuando se les necesitaba.

A mis y amigos, tanto de León como de fuera, porque independientemente del tiempo y la distancia siempre habéis sido una fuente de cariño, apoyo y comprensión.

Y en especial a mis padres, mi hermano y a Sergio, por su apoyo incondicional, su ayuda, paciencia y comprensión, pero, sobre todo, por creer siempre en mí, incluso cuando yo flaqueaba, porque todo lo que soy es gracias a ellos.

¡Gracias a todos por vuestro apoyo y por todo lo que habéis contribuido a que esta tesis pueda ver al fin la luz!



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 RELEVANCIA TEMÁTICA DE LAS PUBLICACIONES.....	2
1.2 RELEVANCIA DE SU APORTACIÓN CONJUNTA.....	7
1.3 OBJETIVOS GLOBALES DE LA INVESTIGACIÓN.....	9
1.4 METODOLOGÍA EMPLEADA.....	9
1.4.1 Ensayo de absorción de agua a baja presión.....	13
1.4.2 Ensayos de resistencia a la absorción por capilaridad.....	14
1.4.3 Ensayo de resistencia a la penetración de agua a altas presiones.....	15
1.4.4 Ensayo de resistencia frente a ciclos de hielo-deshielo.....	16
1.4.5 Ensayo de absorción de gota de agua.....	17
1.4.6 Análisis con dispersión de rayos X y microscopios electrónicos de barrido (SEM).....	18
2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	20
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2.2 ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	21
3. PUBLICACIONES.....	23
3.1 ARTÍCULO 1.....	24
3.2 ARTÍCULO 2.....	25
3.3 ARTÍCULO 3.....	26
4. CONCLUSIONES.....	28
5. RESUMEN.....	32
6. BIBLIOGRAFÍA.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de la evaluación de la población mundial desde principios del s. XX. Fuentes del gráfico [2]–[4]	2
Figura 2. Diagrama del modelo económico lineal de la industria del hormigón	4
Figura 3. Diagrama circular de la industria del hormigón.....	5
Figura 4. Diagrama del proceso productivo del PHA	11
Figura 5. Tubo Karsten empleado para realizar el ensayo de absorción de agua a baja presión	13
Figura 6. Esquema de colocación de las probetas en el ensayo de resistencia a la absorción por capilaridad	14
Figura 7. Probetas sometidas al ensayo de agua a altas presiones.....	15
Figura 8. Muestras partidas a la mitad para la observación del frente de penetración tras la realización del ensayo de resistencia a altas presiones	16
Figura 9. Probetas del ensayo de hielo-deshielo tras la retirada del material depositado tras 28 ciclos.....	17
Figura 10. Probetas durante el ensayo de absorción de gota de agua.....	17
Figura 11. Diagrama resumen del proceso productivo del PHA	35
Figura 12. Resultados del ensayo de tubos Karsten para GNS, GS, H ₂ O	38
Figura 13. Ensayo de agua bajo presión (a) y muestra de frente de penetración (b).	40
Figura 14. Frente de penetración de dos probetas, una probeta tratada con GS y la otra con PS	41
Figura 15. Muestra el daño superficial de los tres tipos diferentes de muestras tratadas con PS, GS y H ₂ O en el ensayo de resistencia frente a ciclos de hielo-deshielo.....	41
Figura 16. Ensayo de gota de agua.....	42
Figura 17. Imagen capturada mediante SEM, mostrando la distribución de la capa de carbono del SP (a) y SG (b)	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición del hormigón reciclado con el que se ha ensayado	12
Tabla 2. Resumen de los ensayos realizados para analizar la efectividad de los biopolímeros	13

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

AN Áridos naturales

ARG Áridos reciclados gruesos

ARM Áridos reciclados mixtos

CMM Cultivos microbianos mixtos

EDS o EDX Espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X

EHE Instrucción Española del Hormigón Estructural

EN Normas europeas

PHA Polihidroxialcanoatos

GS Glicerol sonicado

GNS Glicerol no sonicado

PS Pino sonicado

PNS Pino no sonicado

RCD Residuos de construcción y demolición

SEM Microscopía electrónica de barrido





Capítulo I:
INTRODUCCIÓN

1.1 Relevancia temática de las publicaciones

Desde el siglo XX hasta la actualidad se ha producido un gran aumento demográfico a nivel global (Figura 1) fruto de un mayor porcentaje poblacional que sobrevive hasta la edad reproductiva, acompañado de cambios en las tasas de natalidad, el aumento de la urbanización y la aceleración de la migración. Todo ello ha supuesto un incremento, que según Naciones Unidas va desde los 2.600 millones de personas a mediados del siglo XX, hasta los 8.000 millones que existen actualmente, previéndose además que esta tendencia ascendente continúe, alcanzándose los 10.400 millones de personas en 2080. [1]

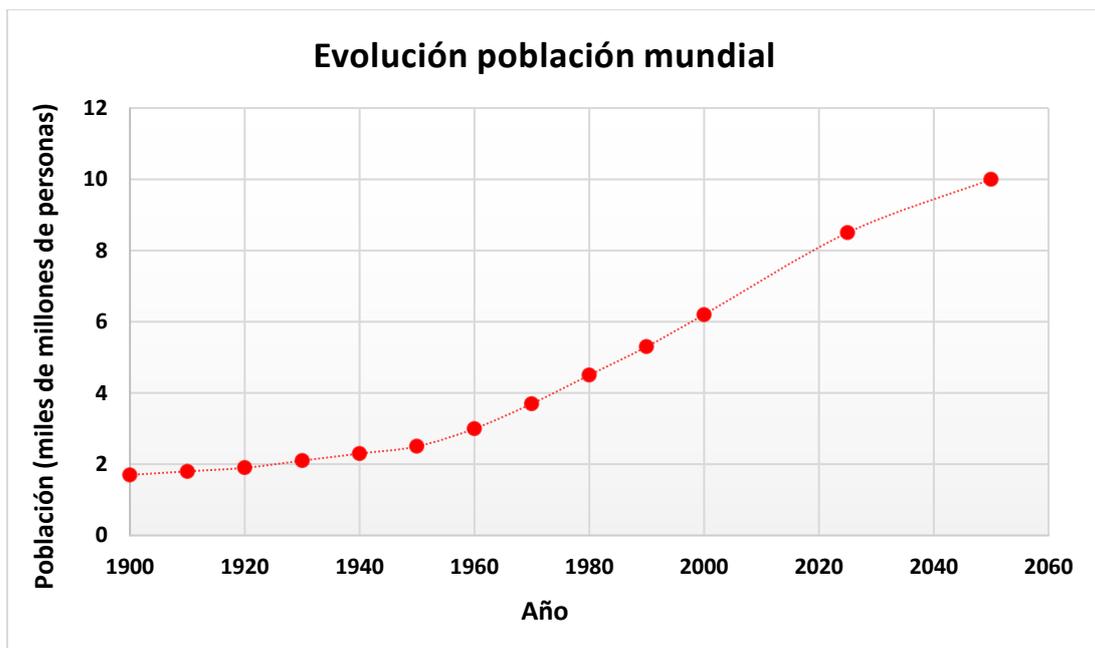


Figura 1. Gráfico de la evaluación de la población mundial desde principios del s. XX. Fuentes del gráfico [2]–[4]

Este aumento demográfico tan intenso ha tenido como consecuencia un rápido crecimiento industrial y urbanístico, lo que se ha visto reflejado en la gran demanda de recursos naturales y materiales constructivos. En este escenario, la demanda del hormigón se ha intensificado. Al tratarse de un material versátil, barato y resistente, el hormigón se ha convertido en el segundo material más utilizado del mundo precedido únicamente por el agua y, el primero como material constructivo, con aproximadamente 25 mil millones de toneladas al año a nivel mundial, según la Agencia Internacional de Energía [5], y una tasa de crecimiento previsto del 3,9% anual.

Aunado a esta creciente demanda de hormigón, también ha aumentado la necesidad de sus principales componentes, cemento, agua y áridos. Siendo especialmente acuciante el uso de estos últimos, al suponer alrededor del 60-75% del volumen total del hormigón [6]. El uso de áridos se ha triplicado en las dos últimas décadas, alcanzando entre las 40-50 mil millones de toneladas métricas/año [7] y contando con una previsión de crecimiento en la demanda del 2,3% correlativamente a la del hormigón.

Todo ello, tiene como consecuencia un agotamiento del patrimonio natural y una gran degradación del medio ambiente, en especial, en aquellos lugares de extracción como ríos, costas y océanos. Además, supone un enorme desafío para la industria del hormigón, al ser cada vez más difícil encontrar áridos cerca de los centros urbanos e industriales, existiendo ya, algunos territorios con escasez de agregados naturales. Al tratarse de un recurso natural no renovable, esta práctica está desembocando en graves problemas de sostenibilidad medioambiental y social, a escala local y global, que de seguir esta tendencia desembocará irremediablemente en su total agotamiento [8].

Pero los problemas ambientales asociados con el hormigón no sólo se limitan a los materiales que lo componen, sino que también abarcan la producción de un gran número de residuos asociados. La construcción es responsable de la producción de entre el 30% al 40% de los residuos sólidos mundiales, el 36% en la Unión Europea [9] el 67% en Estados Unidos [10] y el 30%-40% en China [11]. Los residuos constructivos están compuestos por múltiples tipos de desechos, hormigón, cerámica, mampostería, metal, madera, etc. Lo que supone un reto para la gestión de residuos, debido a su cantidad y variedad, lo que en la mayoría de países desemboca en un uso inadecuado de los vertederos, debido a la escasez de terrenos residuales y al elevado coste de los tratamientos antes de la eliminación [12] con los consiguientes problemas medioambientales, como la contaminación del suelo, el agua y el aire, que también afectan a la salud humana [13].

Además, el hormigón, produce un 8 % de las emisiones mundiales de CO₂ [14] uno de los gases de efecto invernadero que mayor influencia tienen sobre el calentamiento global, al atrapar la energía radiante del Sol en nuestra atmósfera. Por consiguiente, la industria del hormigón se ha convertido en una de las principales fuentes de contaminación, con un impacto masivo en el medio ambiente [15].

En consecuencia, esta situación está conduciendo a una búsqueda constante de soluciones sostenibles. Según la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo de las Naciones Unidas, el concepto de sostenibilidad se define como "satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades", es decir, un desarrollo en la que se alcance el crecimiento económico, bienestar social y el cuidado del medio ambiente actual, sin comprometer la posteridad.

Para poder transformar el hormigón en un material más sostenible y respetuoso con el medio ambiente, en primer lugar, es necesario cambiar el modelo económico lineal, implementado desde la revolución industrial, el cual está enfocado en la producción-consumo-desecho (Figura 2).



Figura 2. Diagrama del modelo económico lineal de la industria del hormigón

Este patrón productivo ha comenzado a ser sustituido por el concepto de economía circular en la industria del hormigón, este nuevo patrón de desarrollo económico tiene como objetivo la conservación de los materiales en la cadena de valor durante el mayor tiempo posible [16]. Para ello sigue cuatro preceptos que componen el ciclo; reducir, reutilizar, reparar y reciclar. Los cuales son fundamentales a la hora de llevar a cabo el diseño de las estructuras, contemplando sus repercusiones tanto a corto como a largo plazo.

Para reducir el impacto a largo plazo de las estructuras, es fundamental la creación de estructuras duraderas. El término durabilidad se define como la capacidad de la estructura para resistir la acción de la intemperie, el ataque químico, la abrasión o cualquier otra forma de deterioro previsible, sin pérdida significativa de utilidad, resistencia, estabilidad o mantenimiento imprevisto excesivo, durante toda su vida útil de diseño [17],[18].

Pero como numerosos estudios han demostrado, los principales mecanismos de degradación del hormigón, que obstaculizan su durabilidad, están relacionados con la permeabilidad del hormigón y las micro fisuras. Estas son las principales vías de entrada del agua, la cual no solo actúa como agente principal causante del deterioro del hormigón, sino también como medio de transporte de sustancias agresivas (iones cloruro, sulfato, dióxido carbono). Siendo responsable directa o indirectamente de la mayor parte de los procesos de deterioro tanto físicos (hielo-deshielo) como químicos (eflorescencias, carbonatación, corrosión inducida por cloruros, ataque de sulfuros, etc.) y, por consiguiente, de la disminución de la durabilidad del hormigón. Este problema ha impulsado la búsqueda de distintos tipos de aplicaciones y tratamientos que permitan disminuir la permeabilidad del hormigón, contribuyendo a su protección y alargamiento de su vida útil.

Pero además de crear estructuras más duraderas, hay que tener en cuenta que, a medida que las infraestructuras de hormigón envejecen, puede llegar a ser necesario demolerlo. En Europa, por ejemplo, se espera que la cantidad de residuos de hormigón producto de la demolición, aumente drásticamente en los próximos años, ya que la mayoría de las estructuras de hormigón

fueron construidas a partir de la década de 1950, después de la Segunda Guerra Mundial y, se acercan al final de sus vidas. Todos estos factores indujeron a la unión europea a emitir la Directiva Marco de Residuos [19] en la que se proponía para el año 2020 la reutilización, el reciclado y el relleno de los residuos de construcción y demolición no peligrosos se incrementaría un mínimo del 70% en peso. Y siendo más recientemente modificada con la Directiva Marco [20] con la cual se han reforzado los requisitos sobre prevención de residuos.

El uso de los residuos de hormigón ofrece nuevas oportunidades de negocio para la industria de la construcción en el camino hacia la economía circular (Figura 3). Numerosas empresas del sector constructivo están apostando por el reprocesamiento de los desechos de construcción y demolición (RCD), para la producción de áridos reciclados gruesos (ARG), con el objetivo de reemplazar parcialmente los áridos naturales (AN) en mezclas de hormigón. Lo que contribuye a ahorrar recursos no renovables y reducir el impacto ambiental de la producción de hormigón convencional, disminuyendo en un 30% la energía embebida (energía total consumida en la construcción de un proyecto) y en un 60% las emisiones de CO₂ [21],[22].

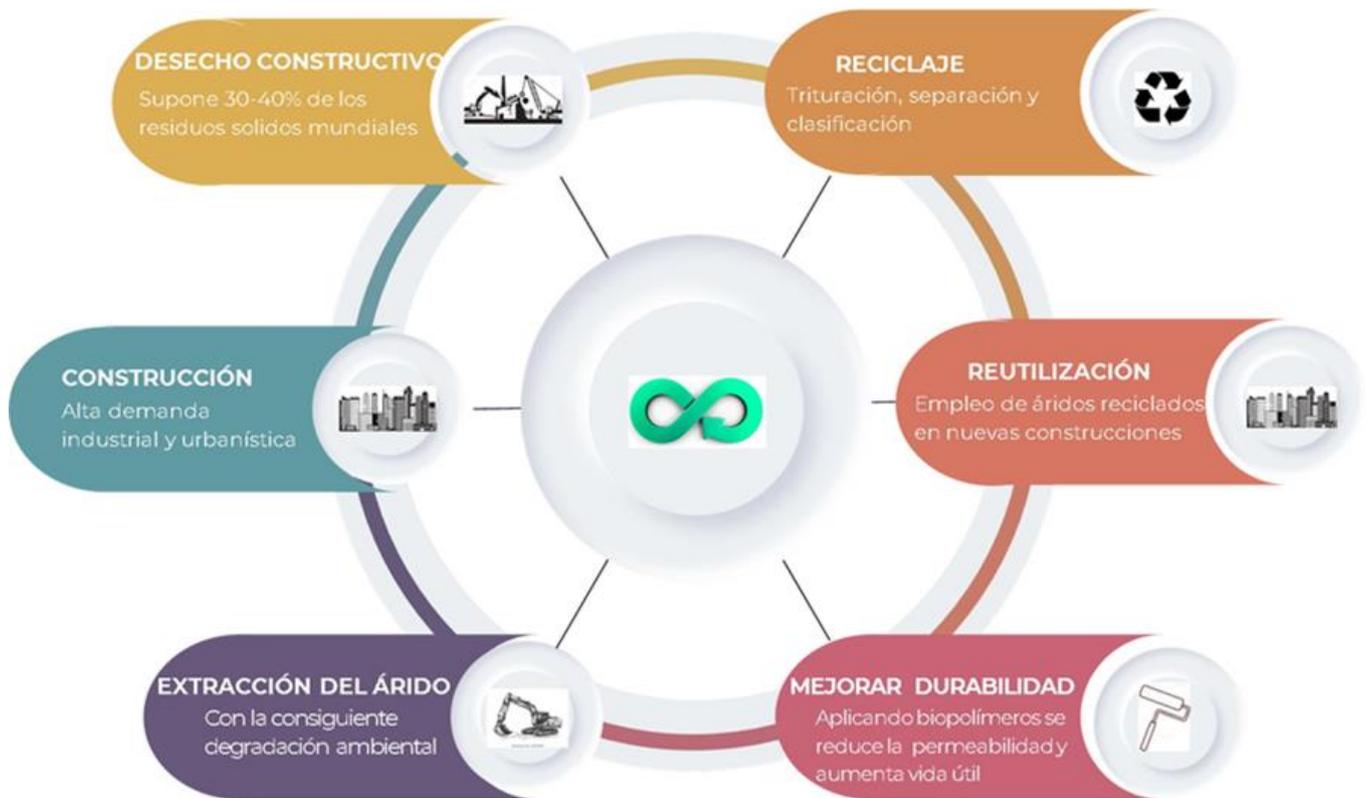


Figura 3. Diagrama circular de la industria del hormigón

Pero, los áridos reciclados procedentes de la trituración de los desechos constructivos tienen una naturaleza muy variada, hormigón, cerámica, vidrio, plástico, madera, etc. Y a pesar de su posterior clasificación, presentan cierta heterogeneidad en sus propiedades, debido a su composición, al tamaño de los áridos, a la naturaleza de estos, presencia de impurezas, etc. Los

áridos empleados en este estudio fueron determinados según el ensayo de clasificación de los componentes de áridos reciclados gruesos, siguiendo la norma [23], como áridos reciclados mixtos (ARM) obtenidos a partir de RCD de hormigón, productos de hormigón, mortero y piezas de fábrica de albañilería. Su uso como áridos reciclados tiene como resultado propiedades inferiores en comparación al hormigón convencional porque, los agregados reciclados mixtos son más irregulares, angulares y porosos, tienen una superficie específica 400% mayor que el agregado natural [8], 10% menos densidad que el árido natural [24], un rango de absorción de agua mayor, entre 3.5% y 9.2% [25] y una resistencia a la abrasión 70% menor [26]. Todo esto se traduce en propiedades del hormigón con menos resistencia a la compresión, módulo de elasticidad, resistencia a la tracción a flexión, mayor capacidad de absorción de agua y porosidad, teniendo todo ello un efecto negativo en la durabilidad del hormigón.

Con la finalidad de mejorar las propiedades del hormigón con árido reciclado, en esta investigación se han empleado cuatro tipos de tratamientos superficiales, basados en los polihidroxialcanoatos (PHA).

Los PHA son un tipo de biopolímeros desarrollados en los últimos años, para reemplazar a los plásticos petroquímicos, debido a que estos últimos se han convertido en un elemento esencial en la vida diaria, desde su introducción en el mercado en las décadas de los 30 y 40. Estando presentes en diferentes sectores, conformando multitud de artículos como envases, contenedores, herramientas, electrónica, ropa, etc. Pero los plásticos se enfrentan a dos grandes retos, el primero de ellos es su producción, ya que provienen del petróleo un recurso no renovable y limitado y, por otro lado, a la gran cantidad de desechos anuales generados globalmente de este material así como los cientos de años que se necesitan para su degradación, consecuencia de sus cadenas de polímeros estables, se ha convertido en un gran problema medioambiental con una gran repercusión tanto en el ecosistema marino, como en el terrestre.

Por este motivo, ha sido necesario desarrollar una alternativa a los plásticos petroquímicos, los biopolímeros, materiales plásticos que se obtienen de fuentes renovables y naturales y en su gran mayoría, biodegradables. Se pueden agrupar en tres categorías según su origen; extraídos de la biomasa, obtenidos de monómeros derivados de biomasa y generados por microorganismos. A este último grupo pertenecen los polihidroxialcanoatos (PHA) [27].

Pero existe un problema relacionado a la producción de PHA, los altos costes de producción en comparación con los polímeros a base de petróleo utilizados en la industria del plástico, debido a la utilización de cultivos puros que requieren condiciones completamente estériles, al uso de sustratos caros como fuente de carbono que representan aproximadamente el 40% del coste total de producción y también asociado a la purificación para la producción del producto final, que

también conlleva un alto coste [28]. Debido precisamente a este alto coste, los PHA se han empleado en el campo médico, aunque también existen multitud de otros usos.

Para reducir estos costos de producción, se utilizan cultivos microbianos mixtos combinados con la utilización de sustratos de bajo valor como residuos y subproductos agroindustriales. Estas tecnologías disminuyen los gastos relativamente grandes para sustratos en bruto y esterilización y, en consecuencia, evitan parte del coste a la vez que se favorece una economía circular.

En la actualidad, existe un marco normativo, político y social que fomenta la reutilización de desechos, contribuyendo a un cambio en el modelo económico, a la economía circular. Y debido al gran crecimiento de la industria de la construcción y su enorme impacto a nivel ambiental, esta, se ha convertido en una de las industrias que más imperiosamente necesitan nuevas alternativas que permitan contribuir al reciclaje y reutilización de los desechos que genera, a la vez que se disminuye la necesidad de las ingentes cantidades de materias primas, necesarias para hacer frente a la demanda mundial.

Debido a todas estas razones, la relevancia temática de esta tesis, compuesta por tres artículos publicados en revistas internacionales, reside en su contribución a la reducción de desechos constructivos al estudiar la mejora de la durabilidad de hormigones con árido reciclado, tratados superficialmente con PHA, a la vez que se favorece la implementación de la economía circular de los residuos constructivos junto a otros desechos industriales como el glicerol y el aceite de madera de pino.

1.2 Relevancia de su aportación conjunta

En este estudio a través de los tres artículos titulados: “Use of Mixed Microbial Cultures to Protect Recycled Concrete Surfaces: A Preliminary Study”, “Use of Bioproducts Derived from Mixed Microbial Cultures Grown with Crude Glycerol to Protect Recycled Concrete Surfaces” y “Biotreatments Using Microbial Mixed Cultures with Crude Glycerol and Waste Pinewood as Carbon Sources: Influence of Application on the Durability of Recycled Concrete”, se ha realizado un estudio completo del efecto de cuatro biotratamientos conformados por polihidroxialcanoatos (PHA) como tratamientos superficiales aplicados sobre hormigones con áridos reciclados para aumentar su durabilidad.

Para llevar a cabo las investigaciones partimos de cuatro tratamientos, Glicerol sonicado (GS), Glicerol no sonicado (GNS), Pino Sonicado (PS) y Pino no Sonicado (PNS) los cuales basan su composición en los PHA.

Los PHA empleados en esta investigación son biopoliésteres lineales de ácidos R-hidroxialcanoicos [29]. Se trata de plásticos naturales sostenibles, biodegradables, sintetizados intracelularmente por numerosos tipos de microorganismos, principalmente bacterias procariontas

y arqueas[30],[31], durante su fase de crecimiento y bajo condiciones de estrés causado por la limitación de nutrientes, como N, P, Mg, K o S, a la vez que disponen de un exceso de carbono [32],[33]. Siendo en este caso, las fuentes de carbono productos industriales residuales como son el glicerol crudo y el aceite de madera de pino. Los cultivos microbianos mixtos, generan los PHA como compuestos de energía y carbono, entre otras funciones, acumulándolos en su citoplasma. Estas inclusiones pueden representar hasta el 96 % del peso seco celular de los cultivos [34]. Se clasifican generalmente en tres clases diferentes según el número de carbonos en sus monómeros, longitud de cadena corta (3-5 carbonos), longitud de cadena media (6-16 carbonos) y longitud de cadena larga (más de 17 carbonos) [35],[36]. El PHA empleado en estos estudios es de cadena corta, el más simple y más comúnmente utilizado, el poli (3-hidroxi-butilato) o P(3HB).

Estos bioplásticos renovables y ecológicos, cuentan con propiedades físico-mecánicas comparables a las de los plásticos sintéticos, baja solubilidad en agua y baja permeabilidad de oxígeno y CO₂ [37]. Es debido a estas propiedades, que fueron estudiados como tratamientos superficiales, para aumentar la durabilidad del hormigón. El hormigón sobre el que se ensayó la efectividad de estos biotratamientos es un hormigón con un 50% del árido grueso sustituido por áridos reciclados mixtos, procedentes de desechos constructivos y, mezclado en una relación agua/cemento de 0,55, consiguiendo una resistencia objetivo de 25 MPa.

Pero, aunque se conocía las características básicas de estos cuatro tratamientos, ha sido necesario llevar a cabo numerosos ensayos, todos ellos estudiando aspectos de la durabilidad, que han permitido conocer cuáles de los tratamientos utilizados eran más efectivos, tanto a corto como a largo plazo, analizando su evolución a través del tiempo, y bajo diferentes condiciones y exposiciones. Esta contrastación entre los distintos tratamientos, se ha realizado en primer lugar entre aquellos con misma fuente de carbono, es decir PNS y PS y por otro lado GNS y GS, con el objetivo de evaluar de forma comparativa, la efectividad de los bioproductos sonicados frente a los no sonicados. Y posteriormente, una vez probada la mayor efectividad de los biotratamientos sonicados, se ha analizado en mayor profundidad y bajo condiciones tanto de laboratorio, como sometidos a condiciones reales los tratamientos sonicados entre sí, permitiendo conocer su viabilidad como tratamientos fuera del entorno académico.

Todo ello ha permitido conocer de forma completa y global, cual es el efecto que tienen los cuatro tipos de tratamiento sobre la mejora de las cualidades del hormigón con árido reciclado. En el conjunto de los tres artículos, se muestran los resultados de todo este proceso, permitiendo demostrar que los cuatro biotratamientos son tratamientos efectivos en la protección del hormigón al disminuir la penetración de agua y por consiguiente de los agentes nocivos que esta transporta al interior de las estructuras de hormigón, mejorando la calidad de la capa superficial.

Por tanto, la relevancia de la aportación conjunta reside en que se ha podido demostrar la efectividad de cuatro biotratamientos basados en PHA como tratamientos superficiales que permiten mejorar la durabilidad del hormigón con árido reciclado, a la vez que se crea una alternativa a la gestión de residuos constructivos, empleándolos como áridos dentro del hormigón y de dos residuos industriales como son el glicerol crudo y el aceite de madera de pino, que se emplean en la producción de los biopolímeros. Todo ello complementado a su vez por una disminución en la producción de residuos constructivos, al aumentar la vida útil del hormigón. Lo que supone una solución efectiva, ecológica y sostenible a algunos de los principales problemas medioambientales que existen en nuestro planeta actualmente.

1.3 Objetivos globales de la investigación

El objetivo principal de esta tesis es estudiar nuevas formas de mejorar la durabilidad de los hormigones con árido reciclado, empleando diferentes tipos de biopolímeros basados en los polihidroxialcanoatos (PHA). La principal diferenciación de este trabajo es su contribución a facilitar la incorporación de desechos como el glicerol, procedente de la industria del biodiesel y el aceite de madera de pino, procedente de la industria maderera, a la cadena de valores, al emplearse como fuente de carbono en la producción de los PHA. Sirviéndose a su vez de estos tratamientos para aumentar la durabilidad del hormigón reciclado y por tanto aumentar su vida útil a la vez que se favorece la gestión de desechos constructivos y por consiguiente, la disminución del empleo y explotación de áridos naturales, favoreciendo una economía circular y contribuyendo a disminuir el impacto de la industria constructiva sobre el medio ambiente.

1.4 Metodología empleada

Los PHA empleados como tratamientos superficiales en esta tesis, han sido producidos por cultivos microbianos mixtos (MMC) cultivados en un medio que contiene agua del grifo y amoníaco como fuente de nitrógeno y dos fuentes de carbono diferentes, por un lado, un bioaceite de madera de pino obtenido a través de pirólisis rápida de residuos de madera de pino (principalmente los productos de pirólisis de su contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina) y por otro lado glicerol crudo, como fuente de carbono (Figura 4). Esto reduce una parte significativa del coste de producción de PHA eliminando el importe destinado a los sustratos en bruto y la esterilización, por lo tanto, el coste global del proceso. Además, este proceso permite gestionar los residuos contribuyendo a su reducción y reutilización, siendo especialmente importante en el caso del glicerol.

El glicerol crudo es el principal subproducto del biodiesel formado durante la reacción de transesterificación. Teniendo en cuenta que aproximadamente el 10% en peso del biodiesel se genera como glicerol [38], y en la última década la producción de biodiesel ha crecido exponencialmente, como una alternativa renovable frente al diésel procedente del petróleo,

estimándose un crecimiento del 28% entre 2020 y 2026, lo que supondría alcanzar los 3,3 millones de barriles por día [39]. Esto ha provocado que las enormes cantidades generadas de glicerol crudo, se hayan convertido en un grave problema medioambiental, debido al alto coste que tiene su purificación, su gestión conlleva diferentes dificultades. Además, la baja solubilidad en hidrocarburos, la alta viscosidad y la inestabilidad térmica que lo caracteriza a altas temperaturas, hace que no se pueda añadir al combustible convencional. Por estos motivos, el empleo del glicerol crudo como fuente de carbono para la producción de PHA, resulta muy útil, de forma que permite reintroducirlo en la cadena productiva, contribuyendo así también a la economía circular y ayudando a preservar el medio ambiente.

Una vez producido el PHA se produce un enriquecimiento del cultivo por acumulación dentro de un reactor que opera por lotes secuenciales con un volumen de 1500 ml y ejecutado en condiciones de abundancia/carencia.

La biomasa residual del reactor se añade al agua con una concentración de 2-3 g/dm³ para preparar cuatro tipos de bioproductos. Dos de ellos empleando el bio-aceite de madera de pino como sustrato para los cultivos microbianos mixtos, el Pino Sonicado (PS) y el Pino no Sonicado (PNS) y los otros dos, usando el glicerol crudo como sustrato, obteniéndose Glicerol Sonicado (GS) y Glicerol no Sonicado (GNS). Los dos bioproductos sonicados, fueron sujetos a seis ciclos de sonicación, a cada uno le fue aplicado 3 minutos de ultrasonidos con la finalidad de descomponer las membranas celulares bacterianas. El proceso de sonicación permite liberar los PHA intracelulares, confiriendo una concentración efectiva más alta en los bioproductos sonicados que en los no sonicados.

Después de la sonicación, al igual que las suspensiones de los bioproductos no sonicados, se liofilizaron para eliminar la fase acuosa y se almacenaron a temperatura ambiente en tubos Falcon sellados protegidos de la luz. Todas las suspensiones obtenidas produjeron un producto de densidad similar a la del agua y baja viscosidad fácilmente aplicable a superficies de hormigón.

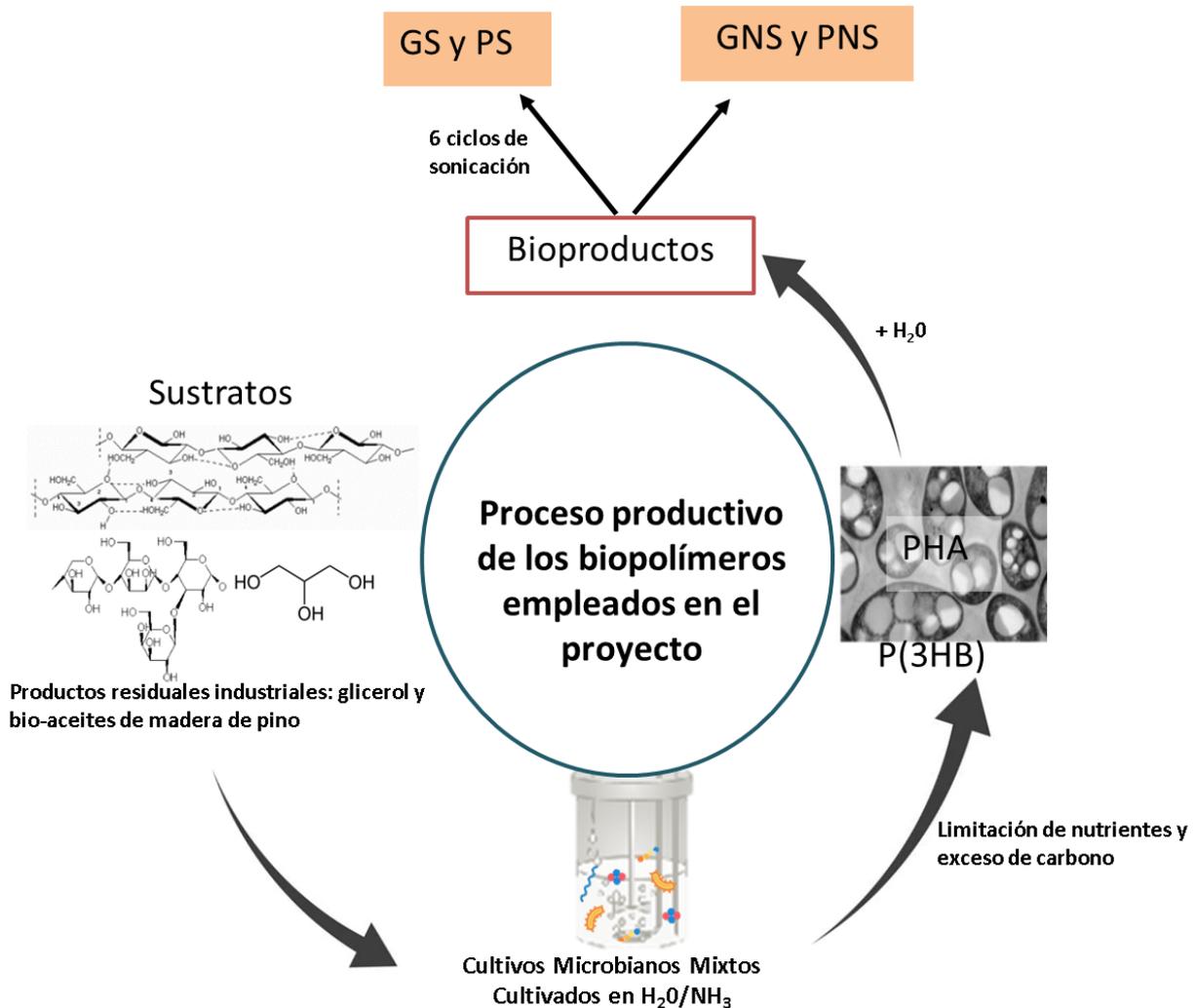


Figura 4. Diagrama del proceso productivo del PHA

La eficacia de los bioproductos para aumentar la durabilidad del hormigón reciclado se probó con muestras de hormigón reciclado compuesto en la proporción que se muestra en la tabla 1, con cemento de alto horno EN 197-1-CEM III/A 42,5 N/SR [40], arena silícea natural de río (0/4 mm) y como áridos gruesos una mezcla al 50% de grava silícea natural (4/16 mm) y áridos reciclados mixtos (ARM, 4/16 mm) suministrados por una planta de gestión de residuos de construcción y demolición (TEC-REC, Tecnología y Reciclado S.L., Madrid, España).

Tabla 1. Composición del hormigón reciclado con el que se ha ensayado

Material	Composición (/m³)
Agua (kg)	215
Cemento (kg)	391
Arena (kg)	716
Graba (kg)	447
ARM (kg)	447

Por otro lado, el ARM fue previamente pre-saturado de acuerdo con la práctica habitual para la fabricación de hormigón reciclado para aplicaciones que no requieren una alta resistencia mecánica [41]. Esta técnica es empleada para contrarrestar la mayor sorptividad asociada con el agregado reciclado debido a la presencia de mortero en la superficie de los áridos (entre el 44% y el 49% de los áridos) y con la fracción cerámica que los conforman (entre el 26% y el 33% de los áridos), los cuales han sido caracterizados siguiendo la instrucción del hormigón estructural EHE-08 [42] y la normativa Europea [43]

La compactación del hormigón se llevó a cabo con una aplicación en tres capas utilizando un vibrador de mano. Las muestras fueron aplanadas con una llana de acero lisa y luego cubiertas con plástico para evitar la evaporación temprana, 24 horas después fueron extraídas de sus moldes, a excepción de las destinadas a la prueba del ciclo de congelación-deshielo.

Para poder evaluar la efectividad de los bioproductos sobre el hormigón, su comportamiento e influencia en la durabilidad de este material, se han llevado a cabo diferentes tipos de ensayos y análisis de la superficie del hormigón, tal cual se recoge en la tabla 2 de resumen.

Para cada uno de los ensayos se ha ajustado el tamaño y condiciones de las probetas a las normativas vigentes. Los diferentes tratamientos se aplicaron después de 28 días de curado en la superficie que no estaba en contacto con el molde, en un ambiente con $45 \pm 5\%$ de humedad relativa y 20 ± 2 °C. Las superficies probadas variaron según la forma de las muestras, y el bioproducto se aplicó a una concentración de $0,1 \text{ ml/cm}^2$, en múltiples capas con una pipeta o un pincel (para imitar la aplicación en condiciones reales). Utilizando como probetas de referencia, probetas tratadas con agua esterilizada.

Tabla 2. Resumen de los ensayos realizados para analizar la efectividad de los biopolímeros

Tipo de ensayo		Tipos de muestras	Nº de muestras
Absorción de agua a baja presión (tubos Karsten)		Prismáticas (50mm x 50mm)	24
Absorción por capilaridad		Cúbicas (100mm x100mm x 100mm)	19
Penetración de agua presurizada		Cilíndricas (100mm x 200mm)	18
Resistencia ciclos hielo-deshielo		Troncos cónicos (100mm x 77 x 60 mm)	18
Absorción gotas de agua	Indoor-outdoor	Prismáticas (50mm x 50mm x 100mm)	90
	Replicación		32
	Exposición vertical		32
	Laboratorio		45

1.4.1 Ensayo de absorción de agua a baja presión



Figura 5. Tubo Karsten empleado para realizar el ensayo de absorción de agua a baja presión

Este ensayo se realizó en unas condiciones ambientales controladas de $45 \pm 5\%$ de humedad y 20 ± 2 °C de temperatura, siguiendo la norma EN 16302 [44]. Este ensayo se realizó tres días después de la aplicación de los biopolímeros, empleando tubos Karsten, los cuales se componen de una cúpula de 30 mm de diámetro unida a un tubo de vidrio calibrado con graduación volumétrica (10 ml = 10 cm de columna de agua) (Figura 5). La cúpula de vidrio se adhiere a la superficie de ensayo mediante un sello hermético y se compara la cantidad de tiempo que toma absorber 1 ml de agua (debido a los altos tiempos de absorción que se producen naturalmente en las superficies de hormigón), bajo la presión de 10 cm de columna de agua. Calculando posteriormente el tiempo medio de absorción para cada uno de los biotratamientos. Además,

también se ha analizado la evolución del efecto de los bioproductos con 9 pruebas realizadas tras 3, 7, 14, 21, 28, 42, 60 y 90 días después del biotratamiento. El principal objetivo de este ensayo es analizar la resistencia a la penetración de agua, simulando la presión de la lluvia, una presión que puede "romper" el comportamiento repelente al agua de un material tratado superficialmente para su protección.

1.4.2 Ensayos de resistencia a la absorción por capilaridad

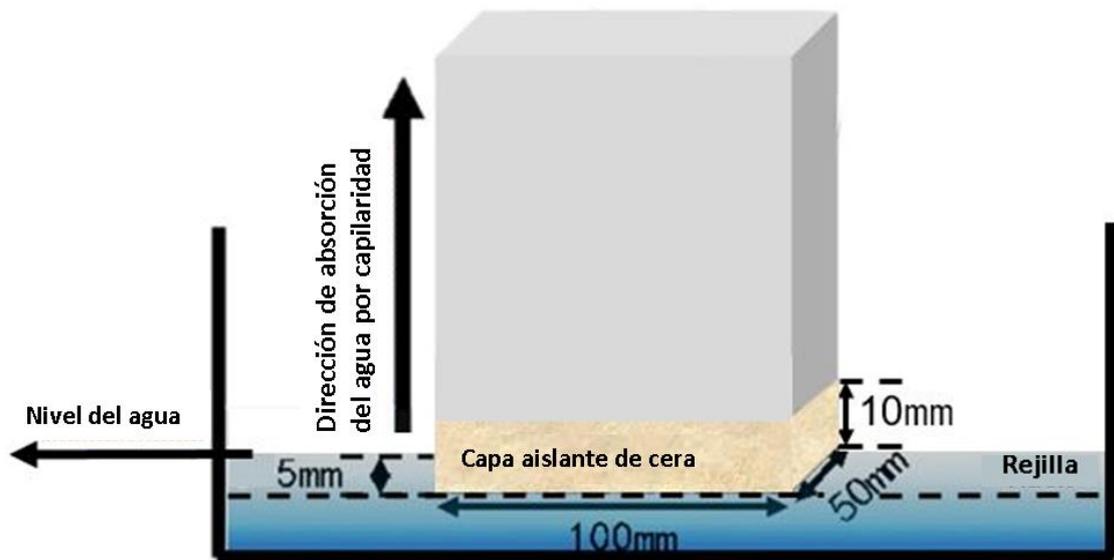


Figura 6. Esquema de colocación de las probetas en el ensayo de resistencia a la absorción por capilaridad

Este ensayo se llevó a cabo tras el acondicionamiento de las muestras siguiendo la norma EN 83966 [45] y con la aplicación de una capa de cera de 1 cm de alto, en todos los lados circundantes a la superficie tratada, para asegurar la absorción capilar únicamente por esta cara.

El ensayo se llevó a cabo tras 3 días de la aplicación de los biopolímeros, siguiendo la normativa EN 83982 [46], las muestras se colocaron sobre una rejilla nivelada dentro de un contenedor hermético, y en contacto con una capa de agua de 5 mm de altura (Figura 6) y se ponderaron a intervalos de: 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 24 h, 48 h y 96 h, hasta que la masa fuera constante (cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas fuera menor al 0,1%).

Todo este proceso permitió calcular y posteriormente comparar entre sí, los coeficientes de absorción capilar del hormigón reciclado, permitiendo comparar entre sí el efecto que los diferentes biotratamientos tienen en relación a este parámetro. El objetivo de este ensayo es analizar el grado de protección que los distintos biopolímeros tienen sobre uno de los factores más importantes en la durabilidad del hormigón como es la absorción capilar. Esto es debido a

que es uno de los principales mecanismos de transporte relacionados con la entrada de sustancias nocivas en el hormigón, con efectos especialmente perjudiciales en zonas con procesos cíclicos en los que existen grandes variaciones de humedad.

1.4.3 Ensayo de resistencia a la penetración de agua a altas presiones



Figura 7. Probetas sometidas al ensayo de agua a altas presiones

Este ensayo se realizó siguiendo la norma EN 12390-8 [47]. Tres días después de la aplicación de los tratamientos sobre la superficie de las probetas cilíndricas, las muestras se expusieron a 5 bares de presión hidrostática durante 72 h (Figura 7). Posteriormente se partieron en dos, perpendicularmente a la superficie de ensayo, (siguiendo la norma EN 12390-6 [48] en la que se determina la resistencia a tracción indirecta), permitiendo la observación del frente de penetración de agua (Figura 8). En el cual se midió la profundidad máxima alcanzada por el agua, el área del frente de penetración y permitiendo calcular la profundidad de penetración media. Este ensayo permite, como se recoge en el Código Estructural [49], conocer si la estructura porosa del hormigón es lo suficientemente impermeable en función del ambiente en el que se va a emplear.



Figura 8. Muestras partidas a la mitad para la observación del frente de penetración tras la realización del ensayo de resistencia a altas presiones

1.4.4 Ensayo de resistencia frente a ciclos de hielo-deshielo

En este ensayo se simula uno de los factores más agresivos que afecta al hormigón, los ciclos de congelación y descongelación. Estos ciclos terminan provocan micro fisuras, que a su vez favorecen la penetración de sustancias agresivas en el interior del hormigón. Tratándose de un efecto especialmente dañino en regiones frías.

Para llevar a cabo este ensayo, se siguió la norma EN 1339-Anexo D [50]. Las muestras se crearon en un molde de plástico, con una tapa y una lámina de goma que aseguraba el ajuste y sellado de la muestra, así como la prevención de la fuga de los bioproductos. Tras llevar a cabo el pre-acondicionamiento indicado en la norma, los distintos tratamientos fueron aplicados, tres días antes de iniciar los 28 ciclos de hielo-deshielo y la solución salina al 3% como indica la norma.

Una vez completada esta etapa, los especímenes fueron transferidos a una cámara de congelación (-19 °C), del cual se sacaban las muestras periódicamente, para dejarlas descongelar por encima de 0 °C durante 7 a 9 h, registrándose las temperaturas durante el ensayo. (Figura 9) Después de 28 ciclos, el material depositado se retiró de la superficie de ensayo, siendo posteriormente secado durante 96h en una estufa a 50 °C. Una vez terminado este proceso, se pesó cada una de las muestras para calcular la pérdida de masa por unidad de área (kg/m^2), pudiendo después realizar una comparación de la cantidad media de masa recogida en función del tratamiento aplicado.



Figura 9. Probetas del ensayo de hielo-deshielo tras la retirada del material depositado tras 28 ciclos.

1.4.5 Ensayo de absorción de gota de agua



Figura 10. Probetas durante el ensayo de absorción de gota de agua

Este ensayo se ha realizado en base al procedimiento de ensayo RILEM II 8b [51]. Llevándose a cabo bajo diferentes condiciones de exposición, pero en todos ellos, se han medido el tiempo requerido para absorber nueve gotas de agua, aplicadas en superficie, todas ellas de igual volumen ($50 \mu\text{L}/\text{drop}$), para cubrir toda la superficie sin superponerse (Figura 10).

En primer lugar, se ha analizado el comportamiento de los biopolímeros en condiciones de laboratorio, con un entorno controlado de humedad $45 \pm 5\%$ y temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$, analizando su evolución a lo largo del tiempo con 9 mediciones realizadas hasta después de los 455 días tras la aplicación del tratamiento.

Otro grupo de muestras fueron evaluadas de forma comparativa en el interior del laboratorio (indoor), bajo las condiciones controladas previamente descritas, y en al aire libre (outdoor), registrando diariamente la temperatura y humedad. Las muestras situadas en el exterior, se

colocaron en un soporte con agujeros a 20 cm sobre el suelo para evitar el contacto y la acumulación de agua en la base de las muestras. La colocación de las muestras fue vertical, con las superficies de prueba paralelas al suelo, simulando una losa de hormigón, con el fin de reducir el riesgo de escorrentía de los bioproductos. Las muestras se probaron después de 3, 14, 28, 90 y 150 días tras su aplicación.

Un tercer grupo, fue analizado tras la replicación de los tratamientos, contando con el doble de biopolímero en superficie, reaplicando el producto 3 días después de la primera aplicación. Una vez seco el tratamiento, las muestras fueron emplazadas en el exterior, con unas condiciones de ubicación similares a las anteriormente descritas. Y la evolución del efecto del tratamiento se pudo verificar, tomando muestras a los 14, 28 y 90 días desde la primera aplicación.

Un cuarto grupo, dedicado al estudio de los tratamientos frente a la exposición vertical, fue colocado con la superficie de ensayo perpendicularmente al suelo, utilizando una capa de cera para cubrir la superficie superior, más expuesta a los agentes atmosféricos. De esta manera, se evitó la absorción y modificación de la muestra a través de la superficie no tratada, evitando así que este efecto interfiriera con los resultados. La evolución del efecto del tratamiento se probó realizando muestras a los 3, 14, 28 y 90 días.

1.4.6 Análisis con dispersión de rayos X y microscopios electrónicos de barrido (SEM).

Las imágenes obtenidas por análisis SEM permitieron observar la barrera física creada por los bioproductos en la superficie de las muestras de hormigón tratadas. Se preparó una muestra con cada uno de los diferentes bioproductos aplicados (20 mm de diámetro y 10 mm de altura) después de su uso en el ensayo de absorción de gota de agua. Las muestras para los ensayos se seleccionaron en base a los mejores resultados de los ensayos de absorción de gota de agua en condiciones de exposición controlada dentro del laboratorio, considerando los tiempos de absorción más largos y la homogeneidad en la superficie de la pieza ensayada.





**Capítulo II:
OBJETIVOS Y ESTRUCTURA
DE LA TESIS**

2.1 Objetivos Específicos

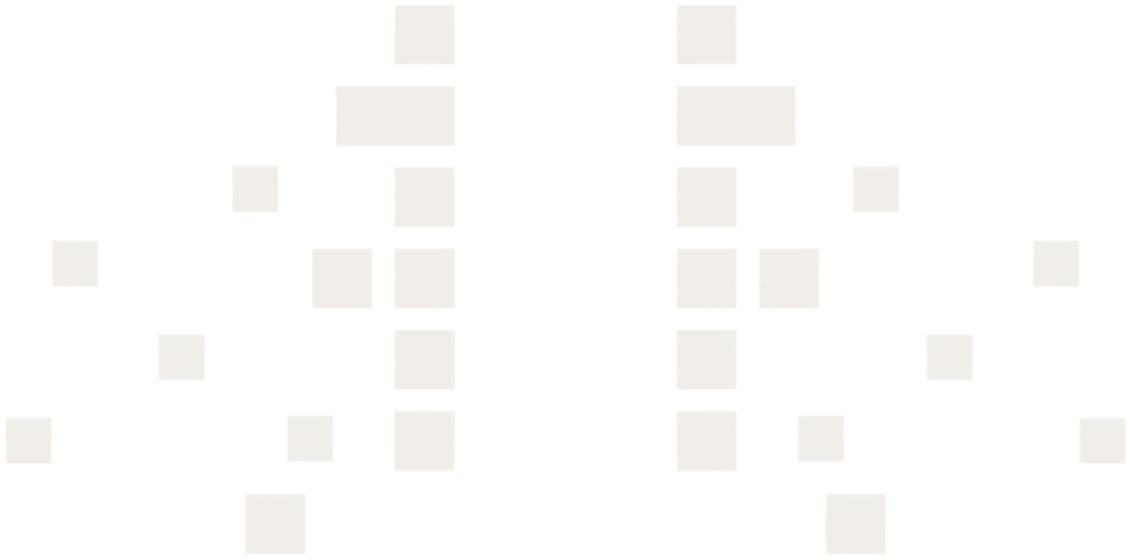
Para llegar a alcanzar el principal objetivo de esta tesis, se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

- 1- Analizar el estado del arte en la materia, especialmente enfocado a los hormigones con áridos reciclados mixtos, investigaciones acerca de los diferentes tipos de tratamientos superficiales aplicables al hormigón reciclado y estudios sobre los PHA.
- 2- Efectuar análisis y estudios detallados de los efectos que tiene la aplicación de los cuatro tipos de tratamientos, PNS, PS, GNS y GS, en la mejora de la durabilidad del hormigón, que lleva en su composición el árido reciclado mixto en sustitución parcial al árido natural. Frente a distintas formas de aplicación y diferentes condiciones de exposición, tanto a nivel macroscópico como microscópico.
- 3- Estudio de la caracterización de las propiedades físicas de los biopolímeros más efectivos, tanto previamente como posteriormente a su aplicación sobre el hormigón.

2.2 Estructura de la tesis

La presente tesis se incluye dentro de la modalidad de compendio de publicaciones. Los tres artículos han sido publicados en revistas indexadas JRC. Todas ellas con un factor de impacto de 3,748 y pertenecientes al cuartil 2 del Journal Citation Reports en el campo de los materiales.

La tesis se compone de seis capítulos, compuestos por: la introducción, capítulo I, los objetivos específicos perseguidos en esta tesis, capítulo II, en el capítulo siguiente, el capítulo III, se engloba el cuerpo central de la tesis con los tres artículos publicados. El capítulo IV presenta las principales conclusiones obtenidas en la investigación, el capítulo V recoge el resumen de la tesis y el capítulo VI, recoge las referencias empleadas a lo largo de esta tesis.





Capítulo III:
PUBLICACIONES

3.1 Artículo 1

Use of Mixed Microbial Cultures to Protect Recycled Concrete Surfaces: A Preliminary Study

Lorena Serrano-González, Daniel Merino-Maldonado, Manuel Ignacio Guerra-Romero, Julia María Morán-Del Pozo, Paulo Costa Lemos, Alice Santos Pereira, Paulina Faria, Julia García-González and Andrés Juan-Valdés

MDPI/ *Materials* **2021**/ Volume 14/ Issue 21, 6545

DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14216545>

Link: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/21/6545>

Un enfoque para abordar los problemas creados por las grandes cantidades de residuos de construcción y demolición (CDW) generados en todo el mundo, mientras que al mismo tiempo se aumenta la durabilidad del hormigón y su vida útil, es fomentar el uso de áridos reciclados (AR) en lugar de áridos naturales (AN). En este artículo se analiza el uso de cultivos microbianos mixtos (MMCs) productores de polihidroxialcanoatos (PHA) para tratar la superficie del hormigón reciclado con el fin de aumentar su resistencia al deterioro producido por el agua. Los microorganismos fueron cultivados utilizando residuos de madera de pino bio-aceite como fuente de carbono. Las variaciones posteriores a la aplicación en la permeabilidad del sustrato, se determinaron con el ensayo de absorción de gota de agua y la penetración de agua bajo presión. Como resultado, fue registrado una reducción significativa de la absorción de agua, lo que demuestra que este bioproducto es un tratamiento superficial prometedor para el hormigón reciclado.

3.2 Artículo 2

Use of bioproducts derived from mixed microbial cultures grown with crude glycerol to protect recycled concrete surfaces

Lorena Serrano-González, Daniel Merino-Maldonado, M. Ignacio Guerra-Romero, Julia María Morán-del Pozo, Paulo C. Lemos, Alice Santos Pereira, Paulina Faria, Julia García-González, Andrés Juan-Valdés

MDPI/ *Materials* **2021**/ Volume 14/ Issue 8, 2057;

DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14082057>

Link: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/8/2057>

El gran aumento de la población mundial ha dado lugar a una gran cantidad de desechos constructivos, así como grandes cantidades de glicerol residual, producto de las reacciones de transesterificación de acilglicéridos a partir de aceites y grasas, en particular de la producción de biodiésel. Solo un porcentaje limitado de estos dos residuos se recicla, lo que genera un gran problema de gestión en todo el mundo. Por esa razón, en este estudio, utilizamos glicerol crudo como fuente de carbono para cultivar polihidroxialcanoatos (PHA), que producen cultivos microbianos mixtos (MMC). Dos bioproductos derivados de estos cultivos se aplicaron en la superficie de hormigón con árido reciclado para crear una capa protectora. Para evaluar el efecto de los tratamientos, se efectuaron pruebas de absorción de agua por capilaridad y pruebas de absorción a baja presión con tubos Karsten. Además, el análisis SEM-EDS mostró la barrera física causada por biotratamientos que producían una reducción de la absorción capilar de agua de hasta un 20% y mejoraban la impermeabilidad del hormigón reciclado frente a la penetración de agua bajo presión hasta 2,7 veces en relación con la referencia. Por lo tanto, este bioproducto demostró ser un tratamiento prometedor para la protección de las superficies de hormigón, contra la penetración de agua, aumentando su durabilidad y vida útil.

3.3 Artículo 3

Durability improvement of recycled concrete using microbial mixed cultures with crude glycerol and waste pinewood as carbon sources.

Lorena Serrano-González, Daniel Merino-Maldonado, M. Ignacio Guerra-Romero, Andrés Juan-Valdés, Paulo C. Lemos, Alice Santos Pereira, Paulina Faria, Julia García-González, Julia María Morán-del Pozo

MDPI/ *Materials* 2022/ Volume 15/ Issue 3/ 1181

DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15031181>

Link: <https://www.mdpi.com/1483592>

Se han utilizado dos bioproductos ecológicos, como tratamientos superficiales, generados por cultivos mixtos microbianos (MMC) para la producción de polihidroxialcanoatos (PHA) utilizando como sustrato dos materiales residuales, glicerol crudo y bioaceite de madera de pino. Se ha evaluado su capacidad para mejorar la durabilidad del hormigón con áridos reciclados. Para determinar esta capacidad de protección, se analizaron 180 muestras mediante diferentes pruebas, como penetración de agua a presión, absorción capilar, ciclos de congelación y descongelación y absorción de gotas de agua. Se utilizaron tres tipos de condiciones: exposición exterior-interior, re-aplicación de biopolímeros y aplicación en exposición vertical. Los resultados mostraron reducciones de hasta un 50 % en la prueba de penetración de agua y un tiempo de retraso en la absorción de gotas de agua, hasta 150 veces en relación con la referencia. La aplicación superficial de estos bioproductos redujo significativamente el grado de penetración de agua en el hormigón reciclado, aumentando su vida útil y, por lo tanto, demostró ser un tratamiento prometedor para proteger las superficies de hormigón.





Capítulo IV:
CONCLUSIONES

El trabajo de investigación llevado a cabo en la presente Tesis Doctoral, cuyo objetivo era estudiar el efecto de cuatro biopolímeros con base de PHA producto de la acumulación de cultivos microbianos mixtos, como tratamientos superficiales para aumentar la durabilidad del hormigón con árido reciclado. En cuya producción se han empleado como fuentes de carbono; glicerol crudo en el caso del Glicerol Sonicado (GS) y Glicerol no Sonicado (GNS) y aceite de madera de pino en el caso del Pino Sonicado (PS), Pino no Sonicado (PNS).

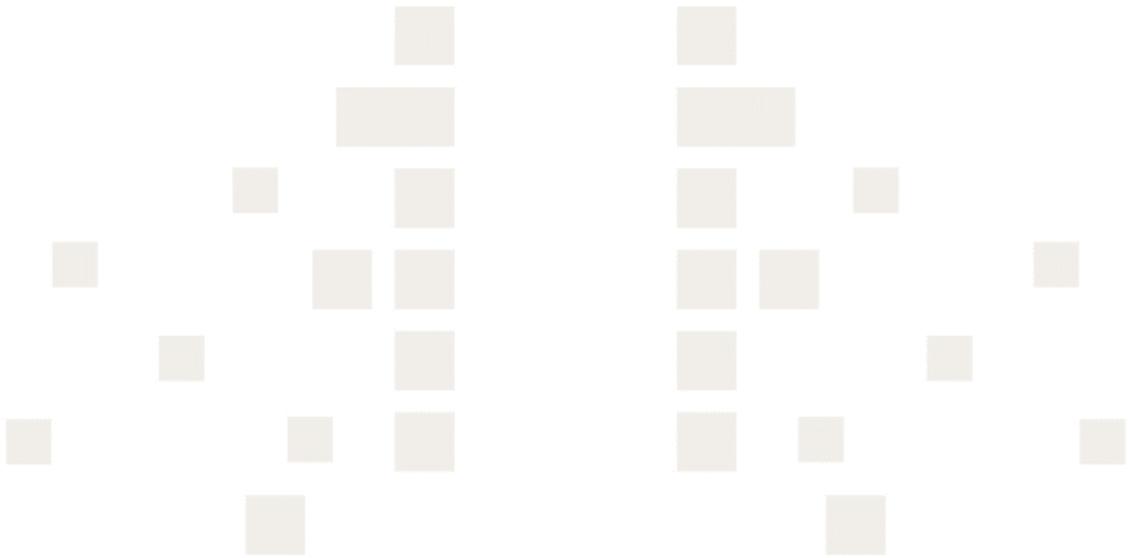
Los tratamientos superficiales fueron evaluados mediante distintos tipos de ensayos entre los que se encuentran: absorción de agua a baja presión, absorción por capilaridad, penetración de agua presurizada, resistencia a ciclos de hielo-deshielo, absorción de gotas de agua (bajo cuatro tipos de exposiciones). Fruto del estudio experimental y de los resultados obtenidos, se han podido recopilar las siguientes conclusiones:

- Los cuatro tipos de biopolímeros protegen eficazmente la superficie del hormigón, atestiguado por el aumento sustancial de la resistencia a la absorción de agua, la penetración de agua en los diferentes ensayos, demostrando que a pesar de que su eficacia disminuye con el paso de los ciclos, todavía presentan una resistencia alta a la absorción de agua, en comparación a las muestras de referencia (tratadas con agua). Siendo particularmente notables en los ensayos de penetración de agua bajo presión y en los diferentes ensayos de absorción de gotas de agua;
- Los bioproductos actúan sobre las paredes de los poros más grandes, dificultando el transporte del agua, aunque debido a su alto peso molecular no parecen interferir con los poros más pequeños;
- La capa protectora de los biotratamientos impide la entrada de agua a través de las grietas, explicando la menor pérdida de masa en la prueba de congelación-deshielo en relación con el control y la no aparición de agujeros debido a la pérdida de agregados;
- Con la evaluación del hormigón con árido reciclado, biotratado superficialmente y sometido a ocho ciclos de absorción de agua a baja presión (tubos Karsten), se ha demostrado que, aunque la eficacia del biotratamiento disminuye a lo largo de los ciclos, todavía muestran una alta resistencia a la absorción de agua en comparación con las muestras de referencia (tratadas con agua);
- Los biopolímeros sometidos al proceso de sonicación, tanto el Glicerol Sonicado (GS) como el Pino Sonicado (PS), ambos expuestos a un proceso en el que se rompieron las paredes celulares de los cultivos microbianos mixtos, mostraron una mayor eficacia que los bioproductos no sonicados, Glicerol no Sonicado (GNS) y Pino no Sonicado (PNS), especialmente notable bajo presiones atmosféricas normales;
- Los análisis SEM/EDS mostraron una mayor concentración de carbono asociada con el bioproducto, así como una distribución más uniforme en el bioproducto sonicado; La prueba

de penetración de agua bajo presión confirmó que la distribución del bioproducto sonificado era más uniforme que en el no sonificado, presentando este último, áreas con mayor concentración del bioproducto. El bioproducto no sonificado resultó ser más eficaz a altas presiones.

- Los efectos de los biotratamientos sonicados sometidos al ensayo de agua bajo presión se percibieron mejor a través de los valores de penetración promedio debido a la irregularidad de los perfiles, mostrando la mayor uniformidad del PS debido a la mejor distribución de los bioproductos;
- El uso de ambos bioproductos sonicados bajo exposición vertical generó un efecto protector significativo, aunque su eficiencia disminuyó más del 60% después de 90 días;
- La eficacia de los biotratamientos sonicados se redujo con el tiempo en condiciones de exposición natural, aunque después de 150 días la disminución de la absorción de agua fue aún 19 veces mayor en el caso del GS y 39 veces mayor en el caso del PS en comparación con las muestras de referencia;
- La re-aplicación de bioproductos después de 3 días resultó en una mejora significativa en la eficacia del tratamiento, que, aunque disminuyeron con el tiempo, al estar bajo condiciones de exposición natural, se mantuvo principalmente constante después de 90 días;

En resumen, el presente estudio demostró la efectividad de estos bioproductos con base de PHA, para proteger la superficie de hormigón con árido reciclado, dada su capacidad para reducir la permeabilidad, un indicador principal de la durabilidad del material a base de cemento, evitando su deterioro causado por la penetración de agua y otros posibles agentes externos nocivos. Su mejora en la vida útil del hormigón con árido reciclado, fomentando el uso de desechos constructivos, contribuyendo a reducir y gestionar el volumen de dichos residuos, disminuyendo por consiguiente la extracción de áridos naturales. A la vez que se incorporan dos materiales de desecho industrial como son el glicerol crudo y el aceite de pino para producir los bioproductos tiene un impacto ambiental positivo. Esta estrategia implica dos vías que conducen a una economía más circular, tanto reduciendo los residuos como mejorando su gestión, reduciendo así el consumo de energía y recursos naturales.



An aerial photograph of a city, likely London, with a semi-transparent globe overlaid on top. The globe shows the continents of Europe and Africa. The city's buildings and streets are visible through the globe's transparency.

Capítulo V: RESUMEN

5.1 Resumen Introducción

El gran aumento demográfico producido a nivel global desde mediados del siglo XX ha tenido como consecuencia un rápido crecimiento industrial y urbanístico, lo que ha conllevado un acrecentamiento en la demanda de recursos naturales y materiales constructivos. Siendo especialmente acuciante la demanda del hormigón y por consiguiente de todos sus componentes, en especial de los áridos, los cuales suponen un 60-75% del volumen total del hormigón. Esto deriva en un agotamiento a nivel global de un recurso no renovable como son los áridos, presente en multitud de ecosistemas, lo que genera importantes problemas de degradación medioambiental a nivel global.

Pero los problemas asociados a la industria del hormigón no se limitan únicamente a los materiales que lo componen, sino que también es responsable de la producción del 8% del CO₂ a nivel global [14] y de la producción de una enorme cantidad de residuos sólidos mundiales, difíciles de gestionar, que terminan siendo un grave problema medioambiental y para la salud humana.

Por todo ello, es de imperiosa necesidad, poder transformar el hormigón en un material más sostenible, comenzando por modificar el modelo económico lineal, por un concepto de economía circular, con la finalidad de conservar los materiales en la cadena de valor el mayor tiempo posible [16], siguiendo los preceptos de reducir, reutilizar, reparar y reciclar. Para implementar estos preceptos en la industria del hormigón, es necesario comenzar por la construcción y mantenimiento de las estructuras, de forma que se alargue su vida útil y que por consiguiente se generen menos desechos constructivos. Pero a su vez, no hay que perder de vista que a medida que las infraestructuras envejecen, se puede producir su derrumbe o demolición. Por lo que, además, es necesario la reutilización y reciclado de los desechos constructivos. Una de las mejores formas de llevar a cabo este objetivo, es la incorporación de esos desechos en forma de áridos reciclados gruesos (ARG), remplazando total o parcialmente los áridos naturales, contribuyendo a disminuir la extracción de áridos, la energía embebida (energía total consumida en la construcción de un proyecto) y las emisiones de CO₂, permitiendo disminuir considerablemente el impacto ambiental de la producción de hormigón convencional.

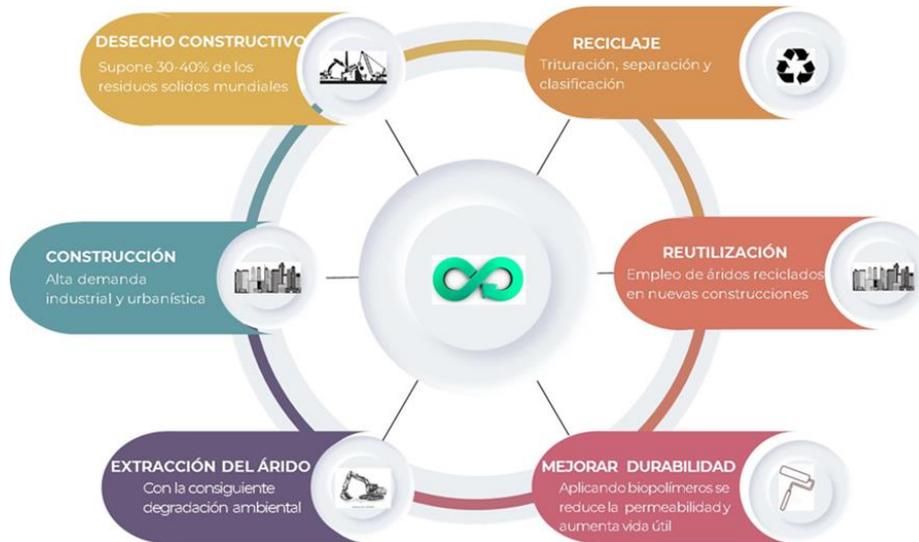


Figura 3. Diagrama circular de la industria del hormigón

Pero el uso de áridos reciclados en sustitución a los áridos naturales, tiene como resultado propiedades inferiores en comparación con el hormigón convencional, menor resistencia a la compresión, módulo de elasticidad, resistencia a la tracción a flexión, mayor capacidad de absorción de agua y porosidad, lo cual se ve agravado con la penetración de agua, el cual actúa como agente principal causante del deterioro del hormigón, siendo además el principal medio de transporte de sustancias agresivas, teniendo todo ello un efecto negativo en la durabilidad del hormigón.

Con la finalidad de mejorar las propiedades del hormigón con árido reciclado, en esta investigación se han empleado cuatro tipos de tratamientos superficiales, Glicerol sonicado (GS), Glicerol no sonicado (GNS), Pino Sonicado (PS) y Pino no Sonicado (PNS) basados en los polihidroxicanoatos (PHA), bioplásticos naturales sostenibles y biodegradables sintetizados intracelularmente por numerosos microorganismos.

Estos PHA, se han generado a partir de cultivos microbianos mixtos, cultivados en un medio compuesto por agua del grifo y amoníaco. Los PHA se generaron durante su fase de crecimiento y bajo condiciones de hambruna / exceso, empleando residuos agroindustriales como fuente de carbono, glicerol (subproducto del biodiesel) y bio-aceite de madera de pino (obtenido a través de pirólisis rápida de residuos de madera de pino) lo que contribuye a disminuir de forma significativa los gastos de producción, eliminando el importe destinado a los sustratos en bruto y la esterilización, por lo tanto, el coste global del proceso, a la vez que se favorece una economía circular de residuos que suponen un grave problema medioambiental como es el caso del glicerol (Figura 11). Dichos PHA son biopoliésteres lineales de ácidos R-hidroxicanoicos [29], de cadena corta, el más simple y más comúnmente utilizado, el poli (3-hidroxi butirato) o P(3HB).

Una vez generado el PHA se produce un enriquecimiento del cultivo por acumulación. La biomasa residual del reactor se añade al agua con una concentración de 2-3 g/dm³ para preparar

los cuatro tipos de bioproductos. Dos de ellos empleando el bio-aceite de madera de pino como sustrato, el Pino Sonicado (PS) y el Pino no Sonicado (PNS) y los otros dos, usando el glicerol crudo como sustrato, obteniéndose Glicerol Sonicado (GS) y Glicerol no Sonicado (GNS). Los dos bioproductos sonicados, fueron sujetos a ciclos de sonicación, para descomponer las membranas celulares bacterianas, confiriéndolos una concentración efectiva más alta.

Después de la obtención de los distintos biopolímeros, se liofilizan y se almacenan a temperatura ambiente en tubos Falcon sellados protegidos de la luz. Todas las suspensiones obtenidas produjeron un producto de densidad similar a la del agua y baja viscosidad fácilmente aplicable a superficies de hormigón.

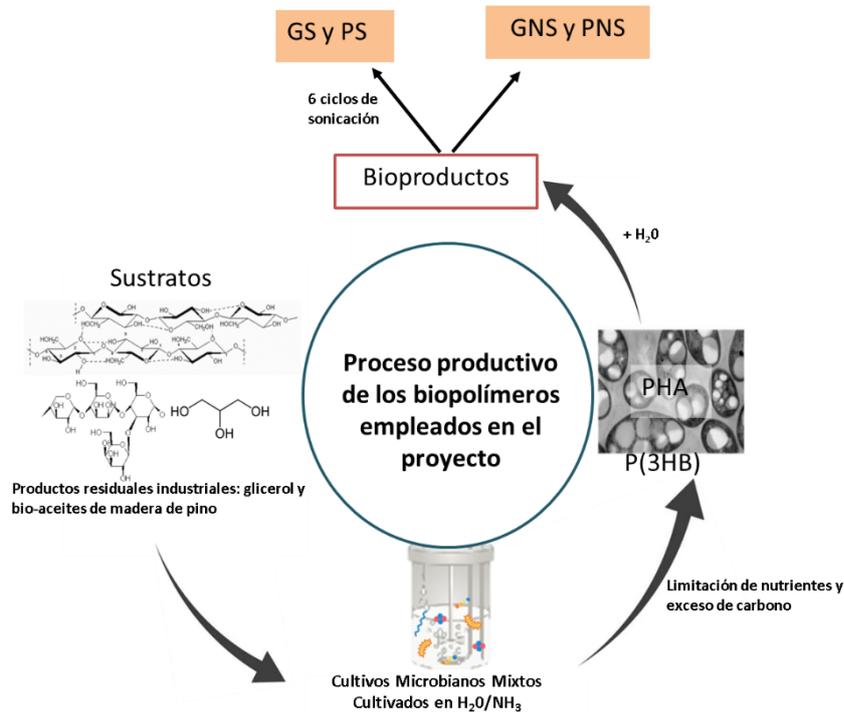


Figura 11. Diagrama resumen del proceso productivo del PHA

Estos bioplásticos renovables y ecológicos, cuentan con propiedades físico-mecánicas comparables a las de los plásticos sintéticos, baja solubilidad en agua y baja permeabilidad de oxígeno y CO₂ [37]. Es debido a estas propiedades, que fueron estudiados como tratamientos superficiales, para aumentar la durabilidad del hormigón.

El hormigón sobre el que se ensayó la efectividad de estos biotratamientos es un hormigón con un 50% del árido grueso sustituido por áridos reciclados mixtos, procedentes de desechos constructivos y, mezclado en una relación agua/cemento de 0,55, consiguiendo una resistencia objetivo de 25 MPa.

Para conocer el grado de efectividad de los cuatro tratamientos sobre la durabilidad del hormigón con árido reciclado, ha sido necesario llevar a cabo numerosos ensayos, los cuales han permitido

conocer cuáles de los tratamientos utilizados eran más efectivos, tanto a corto como a largo plazo, analizando su evolución a través del tiempo, y bajo diferentes condiciones y exposiciones. Esta contrastación entre los distintos tratamientos, se ha realizado en primer lugar entre aquellos con misma fuente de carbono, es decir PNS y PS y por otro lado GNS y GS, con el objetivo de evaluar de forma comparativa, la efectividad de los bioproductos sonicados frente a los no sonicados. Y posteriormente, una vez probada la mayor efectividad de los biotratamientos sonicados, se ha analizado en mayor profundidad y bajo condiciones tanto de laboratorio, como sometidos a condiciones reales los tratamientos sonicados entre sí, permitiendo conocer su viabilidad como tratamientos fuera del entorno académico. Todo ello ha permitido conocer de forma completa y global, cual es el efecto que tienen los cuatro tipos de tratamiento sobre la mejora de las cualidades del hormigón con árido reciclado.

La eficacia de los bioproductos para aumentar la durabilidad del hormigón reciclado se probó con muestras de hormigón reciclado compuesto en la proporción que se muestra en la tabla 1, con cemento de alto horno EN 197-1-CEM III/A 42,5 N/SR [40], arena silíceo natural de río (0/4 mm) y como áridos gruesos una mezcla al 50% de grava silíceo natural (4/16 mm) y áridos reciclados mixtos (ARM, 4/16 mm).

Tabla 1. Composición del hormigón reciclado con el que se ha ensayado

Material	Composición (/m³)
Agua (kg)	215
Cemento (kg)	391
Arena (kg)	716
Grava (kg)	447
ARM (kg)	447

Por otro lado, el ARM fue previamente pre-saturado para contrarrestar la mayor sorptividad asociada con el agregado reciclado debido a la presencia de mortero en la superficie de los áridos (entre el 44% y el 49% de los áridos) y con la fracción cerámica que los conforman (entre el 26% y el 33% de los áridos), los cuales han sido caracterizados siguiendo la instrucción del hormigón estructural EHE-08 [42] y la normativa Europea [43]

Tras compactar el hormigón con un vibrador de mano, aplanar las muestras con una llana y recubrirlas con plástico para evitar la evaporación temprana, las muestras fueron extraídas de sus moldes 24 horas a excepción de las destinadas a la prueba del ciclo de congelación-deshielo.

Para poder evaluar la efectividad de los bioproductos sobre el hormigón, su comportamiento e influencia en la durabilidad de este material, se han llevado a cabo diferentes tipos de ensayos y análisis de la superficie del hormigón, tal cual se recoge en la tabla 2 de resumen.

Para cada uno de los ensayos se ha ajustado el tamaño y condiciones de las probetas a las normativas vigentes. Los diferentes tratamientos se aplicaron después de 28 días de curado en la superficie que no estaba en contacto con el molde, en un ambiente controlado en laboratorio con $45 \pm 5\%$ de humedad relativa y 20 ± 2 °C. Las superficies probadas variaron según la forma de las muestras, y el bioproducto se aplicó a una concentración de $0,1 \text{ ml/cm}^2$, 3 días antes de empezar el ensayo, en múltiples capas con una pipeta o un pincel (para imitar la aplicación en condiciones reales). Utilizando como probetas de referencia, probetas tratadas con agua esterilizada.

Tabla 2. Resumen de los ensayos realizados para analizar la efectividad de los biopolímeros.

Tipo de ensayo		Tipos de muestras	Nº de muestras
Absorción de agua a baja presión (tubos Karsten)		Prismáticas (50mm x 50mm)	24
Absorción por capilaridad		Cúbicas (100mm x100mm x 100mm)	19
Penetración de agua presurizada		Cilíndricas (100mm x 200mm)	18
Resistencia ciclos hielo-deshielo		Troncos cónicos (100mm x 77 x 60 mm)	18
Absorción gotas de agua	Indoor-outdoor	Prismáticas (50mm x 50mm x 100mm)	90
	Replicación		32
	Exposición vertical		32
	Laboratorio		45

- El ensayo de absorción de agua a baja presión se realizó siguiendo en condiciones ambientales controladas con $45 \pm 5\%$ de humedad y 20 ± 2 °C de temperatura, siguiendo la norma EN 16302 [44]. empleando tubos Karsten, adhiriéndolos a la superficie de ensayo como se muestra en la (Figura 5).

Se compara la cantidad de tiempo que toma absorber 1 ml de agua (debido a los altos tiempos de absorción que se producen naturalmente en las superficies de hormigón), bajo la presión de 10 cm de columna de agua. Calculando posteriormente el tiempo medio de absorción para cada uno de los biotratamientos. Además, también se ha analizado la evolución del efecto de los bioproductos con 9 pruebas realizadas tras 3, 7, 14, 21, 28, 42, 60 y 90 días después del biotratamiento. El principal objetivo de este ensayo es analizar la resistencia a la penetración de agua, simulando la presión de la lluvia, una presión que puede "romper" el comportamiento repelente al agua de un material tratado superficialmente para su protección.

Los resultados de este ensayo reflejaron (Figura 12) que los bioproductos aumentaron los tiempos de absorción 2,7 el GS y 2,3 veces el GNS en los primeros ciclos, respecto a las probetas de referencia, debido a su naturaleza hidrofóbica y la presencia de otros compuestos orgánicos asociados con los cultivos microbianos mixtos. También reflejaron una disminución del tiempo de absorción, debido al efecto del lavado, también reflejado por las probetas tratadas con agua, que el ensayo tiene en la superficie, pero incluso después de 90 días y ocho pruebas de absorción de agua del tubo de Karsten, las muestras tratadas con los bioproductos mostraron un tiempo de absorción un 30% mayor que las muestras de referencia.

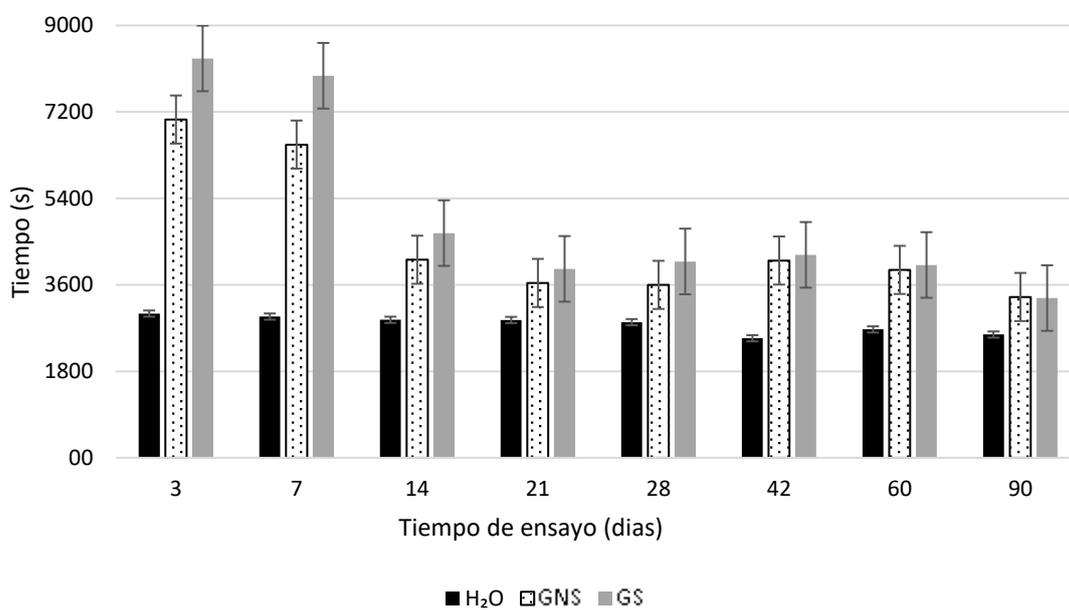


Figura 12. Resultados del ensayo de tubos Karsten para GNS, GS, H2O

También fue posible observar la diferencia de comportamiento entre ambos bioproductos. Con un tiempo medio de absorción mayor en las probetas tratadas con el bioproducto sonificado, el cual al romperse las paredes celulares del CMM, y liberarse el contenido celular, presenta un tratamiento más homogéneo que se traduce en tiempos de absorción más largos.

- El ensayos de resistencia a la absorción por capilaridad se llevó a cabo en unas condiciones ambientales controladas de $45 \pm 5\%$ de humedad y 20 ± 2 °C de temperatura tras el acondicionamiento de las muestras siguiendo la norma EN 83966 [45] y con la aplicación de una capa de cera de 1cm de alto, en todos los lados circundantes a la superficie tratada, para asegurar la absorción capilar únicamente por esta cara

El ensayo se llevó a cabo tras 3 días de la aplicación de los biopolímeros, siguiendo la normativa EN 83982 [46], colocando las muestras tal cual se muestra en la Figura 6, y se ponderaron a intervalos de: 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 24 h, 48 h y 96 h, hasta que la masa fuera constante (cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas fuera menor al 0,1%).

Todo este proceso permitió calcular y posteriormente comparar entre sí, los coeficientes de absorción capilar del hormigón reciclado, permitiendo comparar entre sí el efecto que los diferentes biotratamientos tienen en relación a este parámetro. El objetivo de este ensayo es analizar el grado de protección que los distintos biopolímeros tienen sobre la absorción capilar, al ser uno de los principales mecanismos de transporte relacionados con la entrada de sustancias nocivas en el hormigón, con efectos especialmente perjudiciales en zonas con procesos cíclicos en los que existen grandes variaciones de humedad.

Los resultados de este ensayo mostraron que los biopolímeros tuvieron un efecto significativo en la protección frente a la penetración de agua por capilaridad, mejorando en más de un 20% el GS y más del 13% para el GNS. Estos resultados estuvieron en la línea de los obtenidos al estudiar el efecto comparativo de los biopolímeros sonicados (PS y GS) de forma independiente. La eficacia de los biopolímeros aplicados sobre la superficie del hormigón también fue corroborada por los valores medios de los coeficientes de absorción capilar (k). Todos los biopolímeros cumplen el requisito mínimo establecido en la norma EN 1504-02 [52], según la cual, el hormigón tratado no puede superar un coeficiente de absorción de $1,29 \times 10^{-2} \text{ kg m}^2 \text{ min}^{0,5}$, mejorando esta cifra hasta en un 18% en caso del PS y un 17% en el GS en comparación con las muestras de referencia (H_2O).

La disminución de la absorción de agua debido a la capilaridad de los especímenes biotratados en comparación con los especímenes de control puede explicarse por el hecho de que los bioproductos actuaron sobre las paredes de los poros más grandes, haciendo difícil que los poros transporten agua. Por otro lado la mejora de resultados en los biopolímeros sonicados respecto a los no sonicados, al igual que ocurre en el ensayo con los tubos Karsten, está relacionado con la rotura de las paredes celulares del CMM, y la liberación del contenido celular, presenta un tratamiento más homogéneo que se traduce en menores coeficientes de absorción capilar.

El ensayo de resistencia a la penetración de agua a altas presiones permite, como se recoge en el Código Estructural [49], conocer si la estructura porosa del hormigón es lo suficientemente impermeable en función del ambiente en el que se va a emplear. Este ensayo se realizó siguiendo la norma EN 12390-8 [47]. Tres días después de la aplicación de los tratamientos sobre la superficie de las probetas cilíndricas, las muestras se expusieron a 5

bares de presión hidrostática durante 72 h (Figura 13a). Posteriormente se partieron en dos, perpendicularmente a la superficie de ensayo, (siguiendo la norma EN 12390-6 [48]), permitiendo la observación del frente de penetración de agua (Figura 13b).

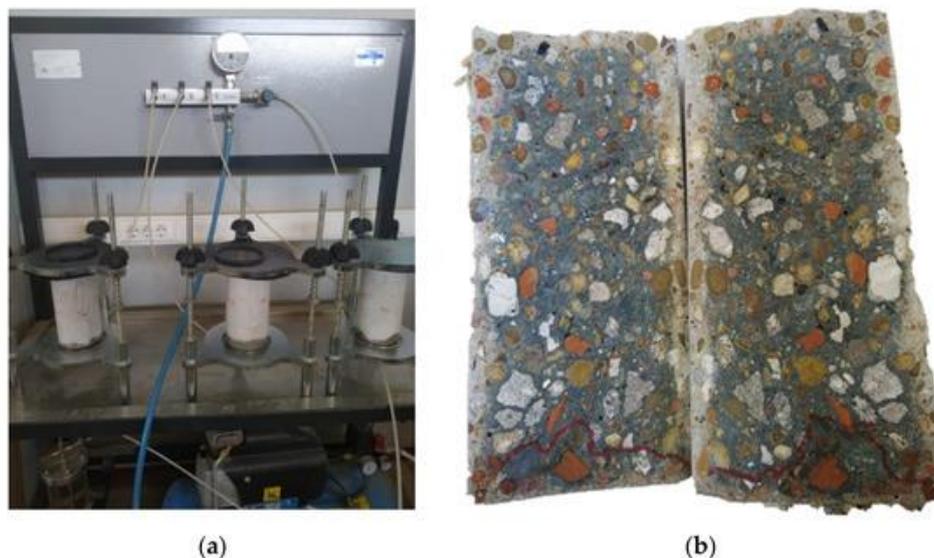


Figura 13. Ensayo de agua bajo presión (a) y muestra de frente de penetración (b).

Sobre el frente de penetración se mide la profundidad máxima alcanzada por el agua, el área del frente de penetración y permitiendo calcular la profundidad de penetración media.

La aplicación de los biopolímeros ha resultado en una disminución de la penetración del agua, tanto relacionado al parámetro de profundidad máxima, como de profundidad media. La eficacia es similar en todos los biopolímeros, todos ellos reducen cerca del 50% la profundidad de penetración media. El ensayo aplicando PS y PNS obtuvo como resultado que el PNS tuviera una menor penetración media y máxima, con lo que se llegó a la conclusión de que los biopolímeros sonicados son más efectivo bajo condiciones de presión normales, mientras que los no sonicados, muestran una mayor efectividad expuestos a altas presiones como la que se da en este ensayo.

Por otro lado, una vez realizado el ensayo comparativo entre los dos biotratamientos sonicados, considerando los valores máximo y medio, la mayor efectividad en la protección de la superficie del hormigón endurecido frente a la penetración de agua bajo presión fue demostrada por el tratamiento SP. El frente de penetración de agua en las muestras tratadas con SP también fue más uniforme, lo que resultó en un perfil más homogéneo y una superficie de penetración más baja (como se observa en la Figura 14). Esta diferencia de distribución se debió probablemente a la diferencia de viscosidad entre los dos bioproductos. La menor viscosidad del SP podría haber permitido una mejor difusión en toda la superficie de hormigón, generando una película protectora más consistente contra la penetración de agua bajo presión.

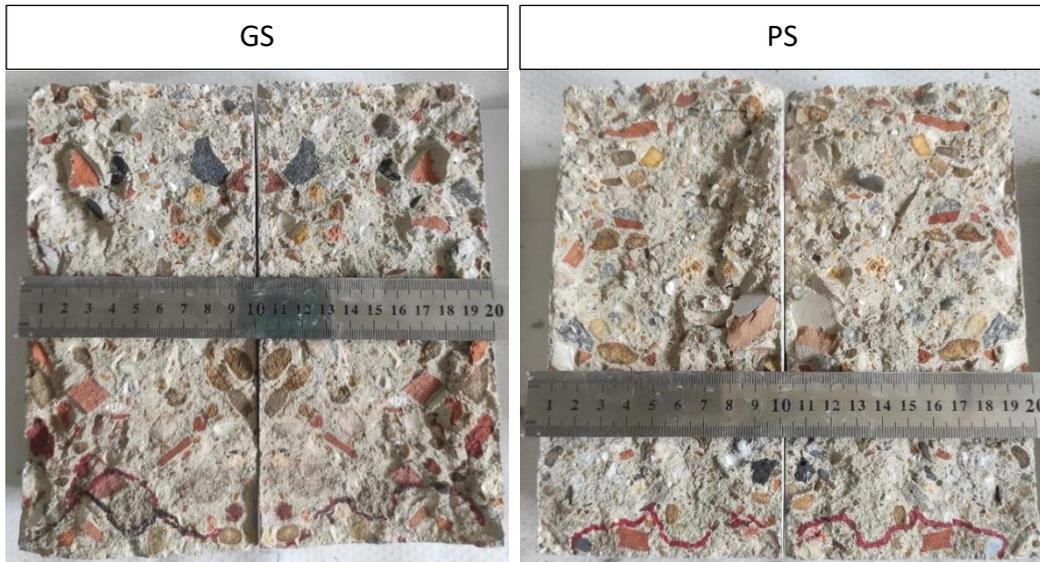


Figura 14. Frente de penetración de dos probetas, una probeta tratada con GS y la otra con PS

- Con el ensayo de resistencia frente a ciclos de hielo-deshielo se simula uno de los factores más agresivos que afecta al hormigón, los ciclos de congelación y descongelación. Estos ciclos terminan provocan micro fisuras, que a su vez favorecen la penetración de sustancias agresivas en el interior del hormigón. Tratándose de un efecto especialmente dañino en regiones frías.

Para llevar a cabo este ensayo, se siguió la norma EN 1339-Anexo D [50], tras llevar a cabo el prea condicionamiento establecido por esta, los especímenes fueron expuestos a 28 ciclos de congelación a (-19 °C), y descongelación (por encima de 0 °C durante 7 a 9 h), registrándose las temperaturas durante el ensayo. (Figura 15) Después de 28 ciclos, y retirar el material generado y secarlo, se pesó cada una de las muestras para calcular la pérdida de masa por unidad de área (kg/m^2), pudiendo después realizar una comparación de la cantidad media de masa recogida en función del tratamiento aplicado.



Figura 15. Muestra el daño superficial de los tres tipos diferentes de muestras tratadas con PS, GS y H2O en el ensayo de resistencia frente a ciclos de hielo-deshielo

Los resultados obtenidos en este ensayo determinaron que los biotratamientos mejoraron ligeramente el comportamiento del hormigón reciclado sometido a los ciclos de congelación-deshielo. Se perdió menos masa en relación con las muestras de control (10,5% menos para las muestras tratadas con PS y casi 9% para las muestras tratadas con GS). Las muestras de control fueron las únicas en las que aparecieron agujeros debido a la pérdida de agregados. Estas sutiles mejoras obtenidas con los bioproductos pueden deberse a la formación de una capa protectora resistente a la entrada de agua a través de las grietas superficiales del hormigón reciclado, disminuyendo la penetración de agua. Por lo tanto, los efectos generados en cada uno de los ciclos tendrán un impacto menor con menor pérdida de masa en las muestras tratadas.

- El ensayo de absorción de gota de agua se ha realizado en base al procedimiento de ensayo RILEM II 8b [51]. Llevándose a cabo bajo diferentes condiciones de exposición, pero en todos ellos, se han medido el tiempo requerido para absorber nueve gotas de agua, aplicadas en superficie, todas ellas de igual volumen (50 μ L/drop), para cubrir toda la superficie sin superponerse (Figura 16).



Figura 16. Ensayo de gota de agua

- Se ha analizado el comportamiento de los biopolímeros en condiciones de laboratorio, analizando su evolución a lo largo del tiempo con 9 mediciones realizadas hasta después de los 455 días tras la aplicación del tratamiento.
- Otro grupo de muestras fueron evaluadas de forma comparativa en el interior del laboratorio (indoor), y en al aire libre (outdoor), registrando diariamente la temperatura y humedad. Las muestras simulan una losa de hormigón. Las muestras se probaron después de 3, 14, 28, 90 y 150 días tras su aplicación.
- Un tercer grupo, fue analizado tras la re-aplicación de los tratamientos, contando con el doble de biopolímero en superficie, reaplicando el producto 3 días después de la primera aplicación. Una vez seco el tratamiento, las muestras fueron emplazadas en el exterior,

con unas condiciones de ubicación similares a las anteriormente. Y la evolución del efecto del tratamiento se pudo verificar, tomando muestras a los 14, 28 y 90 días desde la primera aplicación.

- Un cuarto grupo, dedicado al estudio de los tratamientos frente a la exposición vertical, fue colocado con la superficie de ensayo perpendicularmente al suelo, utilizando una capa de cera para cubrir la superficie superior, más expuesta a los agentes atmosféricos. De esta manera, se evitó la absorción y modificación de la muestra a través de la superficie no tratada, evitando así que este efecto interfiriera con los resultados. La evolución del efecto del tratamiento se probó realizando muestras a los 3, 14, 28 y 90 días.

Los resultados obtenidos tras realizar los ensayos de absorción de gota de agua bajo distintos tipos de condiciones de exposición, han reflejado que las muestras tratadas con biopolímeros reducen de forma significativa la permeabilidad de las superficies de hormigón, (llegando a alcanzar en los primeros ciclos, del ensayo de laboratorio a largo plazo, tiempos de absorción de 119 veces el de la referencia en el caso del PS y 95 veces el PNS), e incluso tras 450 días después de la aplicación, y nueve ciclos de ensayos, las muestras PS exhibieron 22 veces, y las de PNS 9 veces, tiempos de absorción más largos que las muestras de referencia tratadas con agua. La disminución de la impermeabilidad en las muestras de referencia corroboró el efecto lavado que el ensayo tenía sobre las superficies de hormigón a lo largo del tiempo. La eficacia de los biotratamientos sonicados se redujo con el tiempo en condiciones de exposición natural, aunque después de 150 días la disminución de la absorción de agua fue aún 19 veces mayor en el caso del GS y 39 veces mayor en el caso del PS en comparación con las muestras de referencia.

Por otro lado, se registró que el uso de ambos bioproductos sonicados bajo exposición vertical generó un efecto protector significativo, aunque su eficiencia disminuyó más del 60% después de 90 días.

La re-aplicación de bioproductos después de 3 días resultó en una mejora significativa en la eficacia del tratamiento, que aunque disminuyeron con el tiempo, al estar bajo condiciones de exposición natural, se mantuvo prácticamente constantes después de 90 días.

- El análisis con dispersión de rayos X y microscopios electrónicos de barrido (SEM). Las imágenes obtenidas por análisis SEM permitieron observar la barrera física creada por los bioproductos en la superficie de las muestras de hormigón tratadas. Se preparó una muestra con cada uno de los diferentes bioproductos aplicados (20 mm de diámetro y 10 mm de altura) después de su uso en el ensayo de absorción de gota de agua y de tubos Karsten, eligiendo aquellos que mejores resultados habían registrado.

Los resultados obtenidos con estas técnicas mostraron una distribución más uniforme en el bioproducto sonicado (Figura 17) así como una mayor concentración de carbono asociada con el bioproducto.

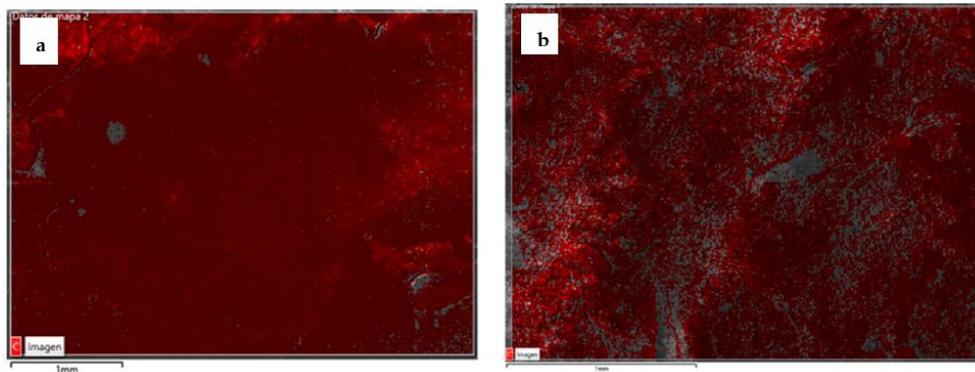
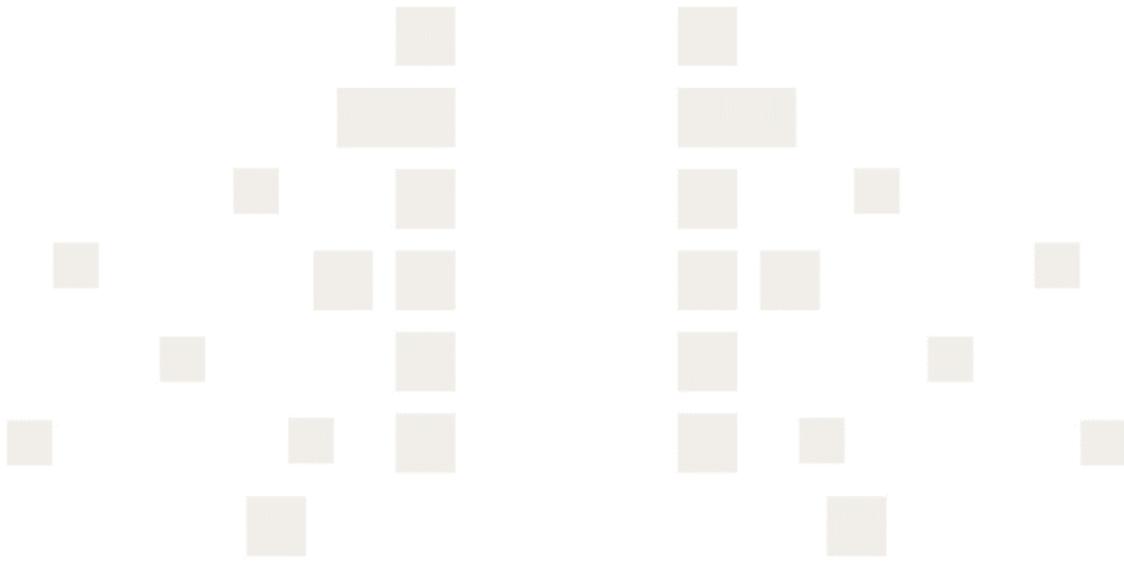


Figura 17. Imagen capturada mediante SEM, mostrando la distribución de la capa de carbono del SP (a) y SG (b)

Todo este proceso, recogido en los tres artículos que componen la tesis, titulados: “Use of Mixed Microbial Cultures to Protect Recycled Concrete Surfaces: A Preliminary Study”, “Use of Bioproducts Derived from Mixed Microbial Cultures Grown with Crude Glycerol to Protect Recycled Concrete Surfaces” y “Biotreatments Using Microbial Mixed Cultures with Crude Glycerol and Waste Pinewood as Carbon Sources: Influence of Application on the Durability of Recycled Concrete”, ha permitido cumplir el objetivo principal de esta tesis, estudiar nuevas formas de mejorar la durabilidad de los de los hormigones con árido reciclado, empleando diferentes tipos de biopolímeros basados en los polihidroxicanoatos (PHA).

Y a través de todo el proceso, se ha podido demostrar, que los cuatro tratamientos permiten alargar la vida útil del hormigón con árido reciclado, al disminuir la penetración de agua y por consiguiente de los agentes nocivos que esta transporta al interior de las estructuras de hormigón, a la vez que se crea una alternativa a la gestión de residuos constructivos, empleándolos como áridos dentro del hormigón y de dos residuos industriales como son el glicerol crudo y el aceite de madera de pino, que se emplean en la producción de los biopolímeros. Todo ello complementado a su vez por una disminución en la producción de residuos constructivos, al aumentar la vida útil del hormigón. Lo que supone una solución efectiva, ecológica y sostenible a algunos de los principales problemas medioambientales que existen en nuestro planeta actualmente y lo que confirma la relevancia temática y conjunta de esta tesis.



An aerial photograph of a city, likely London, with a semi-transparent globe overlaid on top. The globe shows the continents and oceans. The city's buildings and streets are visible through the globe's transparency.

Capítulo VI: BIBLIOGRAFÍA

1. United Nations <https://www.un.org/es/global-issues/population>.
2. United Nations. World Population Prospects as Assessed in 1963. *Popul. Stud. (NY)*. **1966**, 41.
3. United Nations. Demographic Publications of the United Nations. *Popul. Stud. (NY)*. **1978**, II.
4. United Nations. World Population Prospect. *United Nations Publ.* **1995**, 6(11), 952.
5. International Energy Agency (IEA). *Cement Technology Roadmap: Carbon Emissions Reductions up to 2050*; OECD Publishing: Paris, 2009. <https://doi.org/https://doi.org/https://doi.org/10.1787/9789264088061-en>.
6. Steven, H. K.; Beatrix, K.; William, C. P. *Design and Control Design and Control Of*; Skokie, 2002.
7. Rockson, C.; Tamanna, K.; Shahria Alam, M.; Rteil, A. Effect of Rebar Embedment Length on the Bond Behavior of Commercially Produced Recycled Concrete Using Beam-End Specimens. *Constr. Build. Mater.* **2021**, 286, 122957. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122957>.
8. Seddik Meddah, M. Recycled Aggregates in Concrete Production: Engineering Properties and Environmental Impact. *MATEC Web Conf.* **2017**, 101, 1–8. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201710105021>.
9. López Ruiz, L. A.; Roca Ramón, X.; Gassó Domingo, S. The Circular Economy in the Construction and Demolition Waste Sector – A Review and an Integrative Model Approach. *J. Clean. Prod.* **2020**, 248, 119238. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.119238>.
10. Ginga, C. P.; Ongpeng, J. M. C.; Daly, M. K. M. Circular Economy on Construction and Demolition Waste: A Literature Review on Material Recovery and Production. *Materials (Basel)*. **2020**, 13 (13), 1–18. <https://doi.org/10.3390/ma13132970>.
11. He, X.; Zheng, Z.; Yang, J.; Su, Y.; Wang, T.; Strnadel, B. Feasibility of Incorporating Autoclaved Aerated Concrete Waste for Cement Replacement in Sustainable Building Materials. *J. Clean. Prod.* **2020**, 250, 119455. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.119455>.
12. Guedes, M.; Evangelista, L.; De Brito, J.; Ferro, A. C. Microstructural Characterization of Concrete Prepared with Recycled Aggregates. *Microsc. Microanal.* **2013**, 19 (5), 1222–1230. <https://doi.org/10.1017/S1431927613001463>.
13. Ferdous, W.; Manalo, A.; Siddique, R.; Mendis, P.; Zhuge, Y.; Wong, H. S.; Lokuge, W.; Aravinthan, T.; Schubel, P. Recycling of Landfill Wastes (Tyres, Plastics and Glass) in Construction – A Review on Global Waste Generation, Performance, Application and Future Opportunities. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, 173 (June), 105745. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105745>.
14. De Brito, J.; Saikia, D. N. *Recycled Aggregate in Concrete: Use of Industrial, Construction and Demolition Waste*, Springer.; London, UK, 2012; Vol. 54. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4540-0>.
15. Liu, J.; You, Y.; Li, J.; Sitch, S.; Gu, X.; Nabel, J. E. M. S.; Lombardozzi, D.; Luo, M.; Feng, X.; Arneith, A.; Jain, A. K.; Friedlingstein, P.; Tian, H.; Poulter, B.; Kong, D. Response of Global Land Evapotranspiration to Climate Change, Elevated CO₂, and Land Use Change. *Agric. For. Meteorol.* **2021**, 311 (August), 108663. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2021.108663>.
16. Yu, Y.; Yazan, D. M.; Bhochhibhoya, S.; Volker, L. Towards Circular Economy through Industrial Symbiosis in the Dutch Construction Industry: A Case of Recycled Concrete Aggregates. *J. Clean. Prod.* **2021**, 293, 126083. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126083>.
17. American Concrete Institute Committee 201. Guide to Durable Concrete. *Am. Concr. Inst.* **2008**, *ACI 201.2R*, 58.

18. Calleja, J. LA QUIMICA EN EL CEMENTO Y EN EL HORMIGON. In *CARRETERAS, REVISTA TECNICA DE LA ASOCIACION ESPANOLA DE LA CARRETERA*; Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), Ed.; ASOCIACION ESPANOLA DE LA CARRETERA, 1995; pp 6–19.
19. CE. *DOUE 2008/98/CE*; Brussels, Belgium, 2008; p 28.
20. European Comision. *DOUE 2018/851*; Brussels, Belgium, 2018.
21. Cassiani, J.; Martinez-Arguelles, G.; Peñabaena-Niebles, R.; Keßler, S.; Dugarte, M. Sustainable Concrete Formulations to Mitigate Alkali-Silica Reaction in Recycled Concrete Aggregates (RCA) for Concrete Infrastructure. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *307* (September). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124919>.
22. Verian, K. P.; Ashraf, W.; Cao, Y. Properties of Recycled Concrete Aggregate and Their Influence in New Concrete Production. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *133* (October 2017), 30–49. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.02.005>.
23. *EN 933-11 Ensayos Para Determinar Las Propiedades Geométricas de Los Áridos. Parte 11: Ensayo de Clasificación de Los Componentes de Los Áridos Gruesos Reciclados.*; Brussels, 2012.
24. Rahal, K. Mechanical Properties of Concrete with Recycled Coarse Aggregate. *Build. Environ.* **2007**, *42* (1), 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.07.033>.
25. López-Gayarre, F.; Serna, P.; Domingo-Cabo, A.; Serrano-López, M. A.; López-Colina, C. Influence of Recycled Aggregate Quality and Proportioning Criteria on Recycled Concrete Properties. *Waste Manag.* **2009**, *29* (12), 3022–3028. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.07.010>.
26. Sanchez de Juan, M.; Gutierrez, P. . Influence Of recycled Aggregate Quality on Concrete Properties. In *Proceedings of the International RILEM Conference: The Use of Recycled Materials in Building and Structures*; Barcelona, 2004; pp 545–553.
27. Valero-Valdivieso, M. F.; Ortegón, Y.; Uscategui, Y. Biopolímeros: Avances y Perspectivas. *DYNA* **2013**, *80* (181), 171–180.
28. De Donno Novelli, L.; Moreno Sayavedra, S.; Rene, E. R. Polyhydroxyalkanoate (PHA) Production via Resource Recovery from Industrial Waste Streams: A Review of Techniques and Perspectives. *Bioresour. Technol.* **2021**, *331* (December 2020), 124985. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124985>.
29. Reddy, C. S. K.; Ghai, R.; Rashmi; Kalia, V. C. Polyhydroxyalkanoates: An Overview. *Bioresour. Technol.* **2003**, *87* (2), 137–146. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00212-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00212-2).
30. Serafim, L. S.; Lemos, P. C.; Albuquerque, M. G. E.; Reis, M. A. M. Strategies for PHA Production by Mixed Cultures and Renewable Waste Materials. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *81* (4), 615–628. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1757-y>.
31. Huang, J.; Fu, S.; Gan, L. *Lignin Chemistry and Application*, Elsevier.; Huang, Jin; Fu, Shiya; Gan, L., Ed.; 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813941-7.09999-9>.
32. Lee, S. Y. Plastic Bacteria: Progress and Prospects for Polyhydroxyalkanoate Production in Bacteria. *Trends Biotechnol.* **1996**, *14* (11), 431–438. [https://doi.org/10.1016/0167-7799\(96\)10061-5](https://doi.org/10.1016/0167-7799(96)10061-5).
33. Luengo, J. M.; García, B.; Sandoval, A.; Naharro, G.; Olivera, E. R. Bioplastics from Microorganisms. *Curr. Opin. Microbiol.* **2003**, *6* (3), 251–260. [https://doi.org/10.1016/S1369-5274\(03\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1369-5274(03)00040-7).
34. Keshavarz, T.; Ipsita, R. Polyhydroxyalkanoates: Bioplastics with a Green Agenda. *Curr. Opin. Microbiol.* **2010**, *13*(3), 321–326. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2010.02.006>.
35. Rigouin, C.; Lajus, S.; Ocando, C.; Borsenberger, V.; Nicaud, J. M.; Marty, A.; Avérous, L.; Bordes, F. Production and Characterization of Two Medium-Chain-Length

- Polyhydroxyalkanoates by Engineered Strains of *Yarrowia Lipolytica*. *Microb. Cell Fact.* **2019**, 18 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1140-y>.
36. Li, Z.; Yang, J.; Loh, X. J. Polyhydroxyalkanoates: Opening Doors for a Sustainable Future. *NPG Asia Mater.* **2016**, 8 (4), 1–20. <https://doi.org/10.1038/am.2016.48>.
 37. Mujtaba, M.; Lipponen, J.; Ojanen, M.; Puttonen, S.; Vaitinen, H. Trends and Challenges in the Development of Bio-Based Barrier Coating Materials for Paper/Cardboard Food Packaging; a Review. *Sci. Total Environ.* **2022**, 851 (August), 158328. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158328>.
 38. Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho, J. A. Glycerol: Production, Consumption, Prices, Characterization and New Trends in Combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 27, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>.
 39. International Energy Agency (IEA). Biofuels <http://www.eia.gov/reports/renewables-2021>.
 40. CEN. *EN 197-1:2011. Cement. Part 1: Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements.*; Belgium, 2011.
 41. García-González, J.; Rodríguez-Robles, D.; Juan-Valdés, A.; Pozo, J. M. M. del; Guerra-Romero, M. I. Pre-Saturation Technique of the Recycled Aggregates: Solution to the Water Absorption Drawback in the Recycled Concrete Manufacture. *Materials (Basel)*. **2014**, 7 (9), 6224–6236. <https://doi.org/10.3390/ma7096224>.
 42. Of, P. C. of the T. S. of the M. of P. W. *Code on Structural Concrete*, 4^a.; Fomento, centro de publicaciones secretaría general técnica ministerio de, Ed.; Madrid, 2010.
 43. CEN. *EN 12620:2013. Aggregates for Concrete*; Belgium, 2014.
 44. AENOR. *UNE-EN 16302 Conservation of Cultural Heritage. Test Methods. Measurement of Water Absorption by Pipe Method.*; Spain, 2016; p 16.
 45. AENOR. *UNE 83966 Concrete Durability. Test Methods. Conditioning of Concrete Test Pieces for the Purpose of Gas Permeability and Capilar Suction Test*; Spain, 2008.
 46. AENOR. *UNE 83982 Concrete Durability. Test Methods. Determination of the Capillary Absorption in Hardened Concrete. Fagerlund Method*; Spain, 2008.
 47. CEN. *EN 12390-8:2019. Testing Hardened Concrete - Part 8: Depth of Penetration of Water under Pressure*; Belgium, 2019.
 48. CEN. *EN 12390-6:2010. Testing Hardened Concrete. Part 6: Tensile Splitting Strength of Test Specimens.*; Brussels, Belgium, 2010.
 49. Publications Centre of the Technical Secretariat of the Ministry of Transport, Mobility and Urban Agenda, M. of S. and I. and C. *Structural Code*; 2021.
 50. CEN. *EN 1339:2003/AC:2006. Concrete Paving Flags - Requirements and Test Methods.*; Brussels. Belgium, **2008**.
 51. RILEM TC 25-PEM. Recommended Tests to Measure the Deterioration of Stone and to Assess the Effectiveness of Treatment Methods. *Mater. Struct. Constr.* **1980**, 13 (75), 175–253.
 52. CEN. *EN 1504-2:2004. Products and Systems for the Protection and Repair of Concrete Structures. Definitions, Requirements, Quality Control and Conformity. Part 2: Surface Protection Systems for Concrete*; Brussels. Belgium, **2004**.