

**Evaluación de fibras y cenizas provenientes de residuos agroindustriales como materias primas para la producción de materiales compuestos con cemento hidráulico**

Tesis Presentada Como Requisito Parcial Para Optar Al Título De:  
Doctor en Ingeniería – Ingeniería Química  
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Ricardo Augusto Tolosa Correa  
Noviembre 2017.



### **Agradecimientos**

El autor presenta un profundo agradecimiento a las siguientes personas que de una u otra forma estuvieron siempre prestando su apoyo para llevar a término este trabajo:

Victor, Cielo, Laura Alejandra y Daniela, por ser el motor que mueve gran parte de mi mundo. A mi UPIS, en su memoria, se cuánto habrías disfrutado de este momento.

Gloria, mi compañera, esposa, cómplice y amiga, mi todo. Gracias por los desvelos y el siempre incondicional apoyo, gran parte de este trabajo se debe a ese soporte que siempre me das.

A los estudiantes del Instituto de Biotecnología y Agroindustria, y del Grupo de Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos, especialmente a Nayda Patricia Arias, Reynel Jr Blanco, Juan Camilo Solarte, Juan Camilo Carvajal, Jimmy Martínez, Daissy Lorena Restrepo. A Daniela Sánchez, por su apoyo constante en la fase final de este trabajo.

A Oscar Hernán Giraldo Osorio, quien respeto por su alto nivel de conocimiento y por los acertados comentarios que realizó durante el proceso investigativo.

A Carlos Ariel Cardona Alzate, por su innegable compromiso como director de esta tesis de doctorado, por su alto nivel de conocimiento y por compartirlo sin restricciones, por querer siempre lo mejor para cada uno de los que conformamos el grupo y porque sin su aliento, desvelo y apoyo, seguramente no habría consolidado este documento. Carlos mil gracias.

A muchas personas de la Universidad Nacional de Colombia, que desde su quehacer particular facilitaron la consolidación de este trabajo de doctorado.

### **Abstract**

The following work evaluates the viability of using three different Colombian agro-industrial residues, generated in high volume, as reinforcing elements of hydraulic cement matrixes. The analysed biomasses were the rachis of the oil palm (also known as African palm), sugar cane bagasse, and rice husk. Their use were proposed as fibers (bagasse and rachis), as combustion-obtained ashes (all three), and via gasification (husk and rachis). For the specified purpose, different extraction methods to obtain the fibers were evaluated, treating the fibers with NaOH, and applying a  $\text{KMnO}_4$  coating to protect them from the alkaline action of the matrix. The fibers were characterised structurally using X-rays diffraction (XRD), morphologically via Scanning Electron Microscope (SEM), they were submitted to an accelerated degradability test in a highly alkaline concentration. Furthermore, the fibers were evaluated for their tensil force, elasticity module, and elongation, in order to verify the coating contribution to the tensional condition. They were introduced to hydraulic cement mortars in quantities equivalent to 0.5% and 1% of the compound's weight, determining in these conditions the electrical continuity of the samples, and the flexion and compression resistance, while obtaining significative results.

Regarding the ashes, the temperature and appropriate times for the biomass' combustion were determined; as well as obtaining them by employing gasification. They were characterised structurally using X-rays diffraction (XRD), morphologically via Scanning Electron Microscope (SEM), and thermally via Thermogravimetric analysis (TGA). Its pozzolanic capacity was evaluated, and its contribution to the paste's resistance to compression was determined, when replacing the cement in quantities ranging from 10% – 40%. The ashes obtained via gasification produced the best results overall.

Finally, the technical, economical, and environmental evaluation of the gasification procedure was performed using the software Aspen Plus V 9.0. this evaluation included the costs of obtaining the ashes; as well as the costs of the fibre-added mortars and the ash-replaced concretes. The viability of the use of biomass in the Colombian context was determined and the feasibility of the use of gasification-obtained ashes in construction materials was demonstrated.

**Keywords:** Fiber, additions, rachis of the oil palm, rice husk, sugar cane bagasse, combustion, gasification, hydraulic cement composites.

## Resumen

El presente trabajo evaluó la viabilidad de utilizar tres residuos de producción agroindustrial Colombiana generados en grandes volúmenes como elemento de refuerzo de matrices de cemento hidráulico. Las biomásas analizadas fueron el raquis de la palma aceitera o palma africana, el bagazo de caña y la cascarilla de arroz. Se planteó su uso como fibras (Bagazo y raquis), y como cenizas obtenidas por combustión (Las tres biomásas), y por gasificación (Cascarilla y raquis). Para alcanzar el fin señalado, se evaluaron distintos procesos de extracción de las fibras, seleccionándose para ello un tratamiento en NaOH, se aplicó un recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$  con el fin de protegerlas del ataque alcalino de la matriz. Las fibras se caracterizaron estructuralmente empleando difracción de rayos X (XRD), morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se sometieron a una prueba acelerada de degradabilidad en medio con alta concentración alcalina, se evaluó su resistencia a tracción, el módulo de elasticidad y la elongación, verificando el aporte del recubrimiento a la condición tensional. Se introdujeron a morteros de cemento hidráulico en porcentajes del 0,5% y 1% en peso del compuesto, determinando para estas condiciones la conductividad eléctrica de las muestras y su resistencia a flexión y compresión, obteniendo resultados significativos.

Como cenizas, se determinó la temperatura y el tiempo apropiados para combustión de las biomásas, además se evaluó el proceso de su obtención mediante empleo de gasificación. Se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X (XRD), morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), térmicamente a través de termogravimetría (TGA). Se evaluó su capacidad puzolánica y se determinó su aporte a la resistencia a compresión en pastas,

donde reemplazaron al cemento en porcentajes de un 10% hasta un 40%. Las cenizas obtenidas por gasificación fueron las que dieron los mejores resultados.

Finalmente, se realizó la evaluación técnica, económica y ambiental del proceso de gasificación empleando el software Aspen Plus V 9.0. Se evaluaron los costos de obtención de cenizas y el costo de morteros adicionados con fibras y concretos con reemplazo de cenizas. Se determinó la viabilidad de empleo de estas biomásas en el contexto colombiano y se demostró la posibilidad del uso de cenizas obtenidas por gasificación para producción de materiales de construcción.

**Palabras clave:** Fibras, adiciones, raquis de palma de aceite, cascarilla de arroz, bagazo de caña, combustión, gasificación, materiales compuestos de cemento hidráulico.

## Tabla de Contenidos

<b>Resumen</b> .....	vi
<b>Introducción</b> .....	xxii
<b>Bibliografía</b> .....	xxix
<b>Capítulo 1 Estado del arte</b> .....	1
<b>1.1 Matriz cementante</b> .....	1
<b>1.2 Durabilidad del concreto hidráulico</b> .....	11
<b>1.3 Residuos agroindustriales, caso colombiano</b> .....	14
<b>1.4 Fibras</b> .....	18
<b>1.4.1 Fibras vegetales</b> .....	21
<b>1.4.2 Características de las fibras para su empleo como materia prima reforzante de matrices cementicias</b> .....	22
<b>1.4.3 Durabilidad de materiales compuestos reforzados con fibras naturales</b> .....	25
<b>1.4.4 Matrices cementicias reforzadas con fibras</b> .....	29
<b>1.5 Adiciones</b> .....	31
<b>1.5.1 Características de las cenizas para ser empleadas como adiciones activas en matrices de cemento hidráulico</b> .....	33
<b>1.6 Ingeniería de procesos en la industria del concreto</b> .....	37
<b>1.7 Bibliografía</b> .....	43
<b>Capítulo 2 Justificación</b> .....	63
<b>Capítulo 3 Hipótesis</b> .....	66
<b>Capítulo 4 Objetivos</b> .....	67
<b>4.1 Objetivo general</b> .....	67
<b>4.2 Objetivos específicos</b> .....	67
<b>Capítulo 5 Materias primas. Aspectos metodológicos</b> .....	68
<b>5.1 Procedencia de la biomasa evaluada</b> .....	68
<b>5.2 Bibliografía</b> .....	71
<b>Capítulo 6 Metodología</b> .....	72
<b>Capítulo 7 Evaluación de cenizas provenientes de residuos agroindustriales como potencial adición en concretos hidráulicos</b> .....	74
<b>7.1 Sección experimental</b> .....	74



7.1.1 Producción a escala de laboratorio mediante procesos de combustión .....	74
7.1.2 Producción a escala piloto mediante procesos de gasificación.....	75
7.1.3 Condiciones de gasificación.....	77
7.2 Caracterización de las cenizas .....	79
7.2.1 Caracterización química .....	79
7.2.2 Caracterización física .....	86
7.2.3 Caracterización estructural .....	93
7.3 Conclusiones .....	108
7.4 Bibliografía .....	111
<b>Capítulo 8 Evaluación de fibras naturales como potencial refuerzo de matrices de cemento hidráulico.....</b>	<b>113</b>
8.1 Sección experimental .....	113
8.1.1 Proceso de extracción .....	114
8.1.2 Modificación de la superficie de la fibra.....	118
8.2 Caracterización de las fibras.....	119
8.2.1 Caracterización física .....	119
8.2.2 Caracterización Química.....	119
8.2.3 Caracterización estructural .....	120
8.2.4 Caracterización morfológica.....	120
8.2.5 Caracterización mecánica .....	120
8.3 Resultados.....	121
8.3.1 Caracterización física .....	121
8.3.2 Caracterización Química.....	126
8.3.3 Determinación de composición de celulosa, lignina y Hemicelulosa.....	126
8.3.4 Caracterización morfológica.....	137
8.3.5 Caracterización mecánica .....	142
8.4 Discusión y conclusiones.....	152
8.5 Bibliografía .....	156
<b>Capítulo 9 Evaluación del material cementicio como matriz potencial para elaboración de compositos.....</b>	<b>158</b>
9.1 Sección experimental .....	158

<b>9.1.1 Preparación de muestras de pasta, mortero y concreto de cemento hidráulico</b>	158
<b>9.1.2 Características de las arenas y gravas usadas en el estudio</b>	163
<b>9.1.3 Diseño de mezcla de concreto hidráulico MR42</b>	164
<b>9.1.4 Enmoldado y desmoldado de las muestras</b>	164
<b>9.1.5 Curado</b>	165
<b>9.1.6 Análisis granulométrico de las arenas</b>	169
<b>9.1.7 Determinación de la densidad de las arenas</b>	169
<b>9.1.8 Caracterización de las muestras de pasta, mortero y concreto de cemento hidráulico</b>	170
<b>9.2 Descripción de las muestras sometidas a estudio</b>	175
<b>9.3 Resultados y discusión</b>	183
<b>9.3.1 Síntesis de los materiales</b>	183
<b>9.3.2 Análisis granulométrico de las arenas y gravas para la preparación del concreto hidráulico</b>	185
<b>9.3.3 Densidad de las gravas y arenas para la preparación del concreto hidráulico</b>	188
<b>9.3.4 Absorción atómica</b>	189
<b>9.3.5 Resultados caracterización pasta de cemento</b>	190
<b>9.3.6 Análisis eléctrico del cemento portland tipo I</b>	192
<b>9.3.7 Resultados caracterización morteros</b>	197
<b>9.3.8 Resultados caracterización concretos</b>	204
<b>9.4 Conclusiones y recomendaciones</b>	216
<b>9.5 Bibliografía</b>	218
<b>Capítulo 10 Evaluación de morteros de cemento hidráulico con refuerzo de fibras naturales</b>	220
<b>10.1 Discusión y Conclusiones</b>	230
<b>10.2 Bibliografía</b>	233
<b>Capítulo 11 Evaluación de pastas de cemento hidráulico con adición de cenizas</b>	234
<b>11.1 Resultados de conductividad para las pastas modificadas con aditivos y cenizas</b>	235
<b>11.2 Resultados de resistencia a compresión para las pastas modificadas con aditivos y cenizas</b>	240
<b>11.3 Discusión y conclusiones</b>	242

11.4 Bibliografía .....	244
Capítulo 12 Evaluación técnica, económica y ambiental del composito .....	245
12.1 Gasificación para producción de ceniza .....	245
12.2 Caracterización fisicoquímica de materias primas y de sus respectivas cenizas. ...	247
12.3 Procesos de transformación termoquímica: Descripción de procesos. ....	253
12.3.1. Gasificación de biomasa lignocelulósica. ....	254
12.3.2. Combustión de biomasa lignocelulósica. ....	264
12.3.3. Procedimiento de simulación. ....	266
12.3.4. Análisis económico. ....	267
12.4 Gasificación en el contexto de una biorefinería. ....	¡Error! Marcador no definido.
12.4.1 Pretratamiento de las materias primas. ....	¡Error! Marcador no definido.
12.4.2 Producción de etanol. ....	¡Error! Marcador no definido.
12.4.3 Producción de xilitol. ....	¡Error! Marcador no definido.
12.4.4 Producción de energía eléctrica. ....	¡Error! Marcador no definido.
12.5. Resultados de Simulación. ....	269
12.5.1. Resultados gasificación de cascarilla de arroz. ....	269
12.5.2. Resultados gasificación del raquis de palma .....	274
12.5.3. Resultados gasificación del bagazo de caña de azúcar. ....	279
12.5.4. Resultados combustión de cascarilla de arroz. ....	283
12.5.5. Resultados combustión del raquis de palma de aceite. ....	287
12.5.6. Resultados combustión del bagazo de caña de azúcar. ....	289
12.6 Fibras .....	¡Error! Marcador no definido.
12.6.1 Resultados .....	¡Error! Marcador no definido.
12.6.2 Evaluación Económica. ....	¡Error! Marcador no definido.
12.6.3 Evaluación Ambiental. ....	¡Error! Marcador no definido.
12.7 Costo global de la ceniza. ....	292
12.8 Costos de mortero adicionado con fibras. ....	2
12.9 Conclusiones .....	2
12.10 Bibliografía .....	4
Aportes .....	7
Líneas de investigación propuestas .....	9

<b>Conclusiones</b> .....	11
<b>ANEXOS</b> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

### Lista de tablas

<b>Tabla 1.1</b>	Propiedades mecánicas de fibras usualmente empleadas como refuerzo de concreto.	24
<b>Tabla 7.1</b>	Resultados de puzolanidad método de Fratini	83
<b>Tabla 7.2</b>	Contenido de óxidos antes de lavado	84
<b>Tabla 7.3</b>	Contenidos de óxidos después de lavado	85
<b>Tabla 8.1</b>	Desfibrado con empleo de autoclave	115
<b>Tabla 8.2</b>	Inmersión en solución básica con autoclave y presión mecánica	116
<b>Tabla 8.3</b>	Inmersión en solución básica	117
<b>Tabla 8.4</b>	Composición química de las biomásas	126
<b>Tabla 8.5</b>	Porcentaje de cristalinidad para los materiales evaluados	135
<b>Tabla 8.6</b>	Diámetro de fibras de palma africana delgada	142
<b>Tabla 8.7</b>	Diámetro de fibras de palma africana gruesa	143
<b>Tabla 8.8</b>	Diámetro de fibras de bagazo de caña	144
<b>Tabla 8.9</b>	Propiedades mecánicas	147
<b>Tabla 9.1</b>	Pruebas básicas necesarias para implementar el estudio fisicoquímico	159
<b>Tabla 9.2</b>	Pruebas básicas necesarias para realizar el estudio	170
<b>Tabla 9.3</b>	Parámetros físicos variados para el estudio de microscopía	172
<b>Tabla 9.4</b>	Muestras seleccionadas para los ensayos de degradación acelerada	173
<b>Tabla 9.5</b>	Descripción de las muestras sometidas a estudio	175
<b>Tabla 9.6</b>	Parámetros variados para el estudio de las propiedades eléctricas	182
<b>Tabla 9.7</b>	Análisis granulométrico ARENA 2	185
<b>Tabla 9.8</b>	Análisis granulométrico GRAVA 2	186
<b>Tabla 9.9</b>	Requerimientos granulométricos de los finos en arenas	187
<b>Tabla 9.10</b>	Características de los agregados finos	188
<b>Tabla 9.11</b>	Características de los agregados gruesos	188
<b>Tabla 9.12</b>	Agregados Gruesos	188
<b>Tabla 9.13</b>	Agregados finos	189
<b>Tabla 9.14</b>	Resultados de absorción atómica de muestras de material cementicio	189
<b>Tabla 10.1</b>	Caracterización de los agregados finos	221
<b>Tabla 10.2</b>	Resultados de la prueba mecánica a probetas de 10*5*1 cm	226
<b>Tabla 12.1</b>	Composición fisicoquímica de las materias primas objeto de estudio	248

<b>Tabla 12.2</b> Análisis último de las materias primas objeto de estudio .....	248
<b>Tabla 12.3</b> Fórmulas moleculares de compuestos lignocelulósicos .....	250
<b>Tabla 12.4</b> Caracterización de las cenizas de las diferentes materias primas utilizadas para la simulación .....	252
<b>Tabla 12.5</b> Determinación de la fórmula empírica de la cascarilla de arroz.....	258
<b>Tabla 12.6</b> Determinación de la fórmula empírica del raquis de palma .....	259
<b>Tabla 12.7</b> Determinación de la fórmula empírica del bagazo de caña .....	260
<b>Tabla 12.8</b> Costos de los insumos empleados en la simulación de los procesos de transformación termoquímica .....	268
<b>Tabla 12.9</b> Balances de materia de la gasificación de cascarilla de arroz .....	269
<b>Tabla 12.10</b> Rendimientos máxicos y resumen de las condiciones de operación del proceso de gasificación .....	270
<b>Tabla 12.11</b> Composición del gas de síntesis obtenido en la gasificación de la cascarilla de arroz .....	271
<b>Tabla 12.12</b> Costos fijos del proceso de gasificación de cascarilla de arroz .....	272
<b>Tabla 12.13</b> Costos variables del proceso de gasificación de cascarilla de arroz.....	273
<b>Tabla 12.14</b> Balance de energía eléctrica en el proceso de gasificación de biomasa .....	274
<b>Tabla 12.15</b> Balances de materia de la gasificación de raquis de palma de aceite .....	274
<b>Tabla 12.16</b> Rendimientos máxicos y resumen de las condiciones de operación del proceso de gasificación .....	275
<b>Tabla 12.17</b> Composición del gas de síntesis obtenido en la gasificación del raquis de palma de aceite .....	276
<b>Tabla 12.18</b> Costos fijos del proceso de gasificación de raquis de palma de aceite.....	277
<b>Tabla 12.19</b> Costos variables del proceso de gasificación de raquis de palma.....	278
<b>Tabla 12.20</b> Balance de energía eléctrica en el proceso de gasificación de biomasa .....	279
<b>Tabla 12.21</b> Balances de materia de la gasificación del bagazo de caña de azúcar.....	279
<b>Tabla 12.22</b> Rendimientos máxicos y resumen de las condiciones de operación del proceso de gasificación .....	280
<b>Tabla 12.23</b> Composición del gas de síntesis obtenido en la gasificación del bagazo de caña .	281
<b>Tabla 12.24</b> Costos fijos del proceso de gasificación del bagazo de caña de azúcar.....	281
<b>Tabla 12.25</b> Costos variables del proceso de gasificación de bagazo.....	282

<b>Tabla 12.26</b>	Balance de energía eléctrica en el proceso de gasificación de biomasa .....	283
<b>Tabla 12.27</b>	Balances de materia de la combustión de la cascarilla de arroz .....	284
<b>Tabla 12.28</b>	Resumen de las condiciones de operación del proceso de combustión .....	284
<b>Tabla 12.29</b>	Costos fijos del proceso de combustión de la cascarilla de arroz .....	285
<b>Tabla 12.30</b>	Costos variables del proceso de combustión de cascarilla de arroz.....	285
<b>Tabla 12.31</b>	Balance de energía eléctrica en el proceso de combustión de cascarilla de arroz .	286
<b>Tabla 12.32</b>	Balances de materia de la combustión del raquis de palma de aceite.....	287
<b>Tabla 12.33</b>	Resumen de las condiciones de operación del proceso de combustión .....	287
<b>Tabla 12.34</b>	Costos fijos del proceso de combustión del raquis de palma de aceite .....	288
<b>Tabla 12.35</b>	Costos variables del proceso de combustión del raquis de palma de aceite .....	288
<b>Tabla 12.36</b>	Balance de energía eléctrica en el proceso de combustión del raquis de palma de aceite .....	289
<b>Tabla 12.37</b>	Balances de materia de la combustión del bagazo de caña.....	289
<b>Tabla 12.38</b>	Resumen de las condiciones de operación del proceso de combustión .....	290
<b>Tabla 12.39</b>	Costos fijos del proceso de combustión del bagazo de caña .....	290
<b>Tabla 12.40</b>	Costos variables del proceso de combustión del bagazo de caña .....	291
<b>Tabla 12.41</b>	Balance de energía eléctrica en el proceso de combustión del raquis de palma de aceite .....	291
<b>Tabla 12.42</b>	Costos de las materias primas y utilidades usadas en la evaluación económica en los procesos de extracción de lignina .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 12.43</b>	Balance de materia y energía para 100 ton/día de Bagazo de caña .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 12.44</b>	Balance de materia y energía para 100 ton/día de Cascarilla de arroz .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 12.45</b>	Índice de rentabilidad y periodo de recuperación para de los procesos de extracción de Lignina .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 12.46</b>	Proporciones de adición de cemento al agua para morteros .....	300
<b>Tabla 12.47</b>	Proporciones de mortero adicionado con ceniza .....	300
<b>Tabla 12.48</b>	Costos del mortero considerando una relación A/C= 0,35 .....	2

## Lista de figuras

<b>Figura 1.1</b> Esquema de reducción de cemento–concreto geopolimérico.....	4
<b>Figura 1.2</b> Estructura de poliedros de la Portlandita.....	7
<b>Figura 1.3</b> Estructura de poliedros de la Portlandita.....	9
<b>Figura 1.4</b> Diagrama de poliedros de tobermorita.....	10
<b>Figura 1.5</b> Estructura de bolas y barras de la etringita.....	11
<b>Figura 1.6</b> Área sembrada en Colombia de caña, palma de aceite y de arroz.....	17
<b>Figura 1.7</b> Producción de caña, palma de aceite y arroz en Colombia.....	17
<b>Figura 7.1</b> Diagrama de flujo del proceso de síntesis de combustión.....	75
<b>Figura 7.2</b> Diagrama de flujo del proceso de síntesis de la gasificación.....	76
<b>Figura 7.3</b> Equipo de gasificación.....	77
<b>Figura 7.4</b> Aglomeración de la cáscara de arroz.....	78
<b>Figura 7.5</b> Variación del porcentaje de ceniza obtenida en función de la temperatura.....	88
<b>Figura 7.6</b> Cascarilla de arroz calcinada.....	90
<b>Figura 7.7</b> Bagazo de caña calcinada.....	90
<b>Figura 7.8</b> Raquis de palma calcinada.....	91
<b>Figura 7.9</b> Cascarilla de arroz gasificada.....	91
<b>Figura 7.10</b> Bagazo de caña combustión no controlada, molido 4 horas.....	92
<b>Figura 7.11</b> Ceniza proveniente de cascarilla de arroz, velocidad 10°C/min, 6h.....	93
<b>Figura 7.12</b> Ceniza proveniente de cascarilla de arroz, velocidad 1°C/min, 6h.....	94
<b>Figura 7.13</b> Ceniza proveniente de cascarilla de arroz, velocidad 10°C/min, 3h.....	94
<b>Figura 7.14</b> Ceniza proveniente de cascarilla de arroz, velocidad 1°C/min, 3h.....	95
<b>Figura 7.15</b> Ceniza proveniente de Palma Africana, velocidad 10°C/min, 6h.....	95
<b>Figura 7.16</b> Ceniza proveniente de Palma Africana, velocidad 1°C/min, 6h.....	96
<b>Figura 7.17</b> Ceniza proveniente de Palma Africana, velocidad 10°C/min, 3h.....	96
<b>Figura 7.18</b> Ceniza proveniente de Palma Africana, velocidad 1°C/min, 3h.....	97
<b>Figura 7.19</b> Ceniza proveniente de Bagazo de Caña, velocidad 10°C/min, 6h.....	97
<b>Figura 7.20</b> Ceniza proveniente de Bagazo de Caña, velocidad 1°C/min, 6h.....	98
<b>Figura 7.21</b> Ceniza proveniente de Bagazo de Caña, velocidad 10°C/min, 3h.....	98
<b>Figura 7.22</b> Ceniza proveniente de Bagazo de Caña, velocidad 1°C/min, 3h.....	99



<b>Figura 7.23</b> Palma africana calcinada .....	100
<b>Figura 7.24</b> Palma africana calcinada y lavada.....	101
<b>Figura 7.25</b> Bagazo de caña calcinada.....	101
<b>Figura 7.26</b> Bagazo de caña calcinado y lavado.....	102
<b>Figura 7.27</b> Cascarilla de arroz calcinada .....	102
<b>Figura 7.28</b> Cascarilla de arroz calcinada y lavada .....	103
<b>Figura 7.29</b> TGA y DTG de cenizas de bagazo de caña calcinado y bagazo de caña gasificado .....	105
<b>Figura 7.30</b> TGA y DTG de cenizas de cascarilla de arroz calcinado y cascarilla de arroz gasificado .....	106
<b>Figura 7.31</b> TGA y DTG de cenizas de raquis palma calcinado y raquis de palma gasificado.	107
<b>Figura 8.1</b> Diagrama de flujo de estructura metodológica para análisis de fibras.....	114
<b>Figura 8.2</b> Proceso de extracción de fibras de raquis de palma.....	118
<b>Figura 8.3</b> Obtención y extracción del raquis de palma de aceite .....	122
<b>Figura 8.4</b> Sección transversal del raquis de palma.....	123
<b>Figura 8.5</b> Estructura de células unitarias del raquis de palma.....	125
<b>Figura 8.6</b> Estructura de células unitarias del bagazo de caña.....	126
<b>Figura 8.7</b> Cinética de degradación de fibras .....	127
<b>Figura 8.8</b> Microscopía óptica de las fibras de bagazo de caña sumergidas en la solución NaOH .....	129
<b>Figura 8.9</b> Micrografías SEM de las fibras de bagazo de caña sumergidas en la solución NaOH .....	130
<b>Figura 8.10</b> Microscopía óptica de las fibras de bagazo de caña recubiertas sumergidas en la solución NaOH.....	131
<b>Figura 8.11</b> Micrografías SEM de las fibras de bagazo de caña recubiertas sumergidas en la solución NaOH.....	131
<b>Figura 8.12</b> Microscopía óptica de las fibras de palma africana sumergidas en la solución NaOH .....	132
<b>Figura 8.13</b> Micrografías SEM de las fibras de palma africana sumergidas en la solución NaOH .....	132

<b>Figura 8.14:</b> Microscopia óptica de las fibras de palma africana recubiertas sumergidas en la solución NaOH.....	133
<b>Figura 8.15:</b> Micrografías SEM de las fibras de palma africana recubiertas sumergidas en la solución NaOH.....	133
<b>Figura 8.16</b> Esquema comparativo de los patrones de difracción de rayos X para las fibras de raquis de palma antes y después de recubrir.....	134
<b>Figura 8.17</b> Esquema comparativo de los patrones de difracción de rayos X para las fibras de bagazo de caña antes y después de recubrir.....	135
<b>Figura 8.18</b> Microscopía óptica de fibras bagazo de caña.....	138
<b>Figura 8.19</b> Micrografías SEM de fibras de bagazo de caña sin tratamiento químico.....	138
<b>Figura 8.20</b> Micrografías SEM de fibras bagazo de caña con tratamiento químico.....	139
<b>Figura 8.21</b> Micrografías SEM comparativas del diámetro de fibras.....	139
<b>Figura 8.22</b> Microscopía óptica comparativas del diámetro de fibras de raquis de palma.....	140
<b>Figura 8.23</b> Microscopia óptica comparativas de fibras de raquis de palma gruesa.....	140
<b>Figura 8.24</b> Microscopía óptica comparativas de fibras de raquis de palma delgada.....	141
<b>Figura 8.25</b> esquema de montaje de fibra y la fotografía en SEM.....	145
<b>Figura 8.26</b> Prueba de tracción de fibras.....	146
<b>Figura 8.27</b> Curva esfuerzo-deformación para fibras.....	147
<b>Figura 8.28</b> a. Relación diámetro- esfuerzo y b. diámetro-elongación.....	148
<b>Figura 8.29</b> Curva de tensión-deformación para fibras BC, BCR.....	150
<b>Figura 8.30</b> a. Relación diámetro-elongación y b. relación diámetro- esfuerzo.....	150
<b>Figura 9.1</b> Equipo usado para la mezcla de pasta de cemento.....	161
<b>Figura 9.2</b> Preparación de viguetas.....	164
<b>Figura 9.3</b> Procedimiento de enmoldado de las muestras.....	165
<b>Figura 9.4</b> Llenado del recipiente de curado.....	166
<b>Figura 9.5</b> Dispositivo 1, usado para el curado de las muestras a temperatura ambiente.....	166
<b>Figura 9.6</b> Proceso inicial de contacto entre el agua de curado y la muestra.....	167
<b>Figura 9.7</b> Dispositivo 2.....	167
<b>Figura 9.8</b> Muestras sometidas a curado en aire en ambiente controlado.....	168
<b>Figura 9.9</b> Precurado de las muestras a 85°C.....	169
<b>Figura 9.10</b> Procedimiento para el cálculo del peso suelto en arena.....	169

<b>Figura 9.11</b>	Dispositivo experimental para la toma de las mediciones eléctricas de los cubos.	175
<b>Figura 9.12</b>	Medición de pH a las 24h de curado .....	184
<b>Figura 9.13</b>	Material lixiviado durante el proceso de curado en agua.....	184
<b>Figura 9.14</b>	Gradación de agregados finos utilizados en los morteros y concretos.....	186
<b>Figura 9.15</b>	Agregados gruesos usados en las mezclas de concreto .....	187
<b>Figura 9.16</b>	Patrones de difracción de Rayos X para pasta de cemento curado por 7 días .....	190
<b>Figura 9.17</b>	Patrones de difracción de Rayos X para pasta de cemento curado por 28 días .....	191
<b>Figura 9.18</b>	Resistencia a la compresión .....	191
<b>Figura 9.19</b>	Microscopía óptica W/C= 0.4 .....	192
<b>Figura 9.20</b>	Microscopía óptica W/C= 0.45 .....	192
<b>Figura 9.21</b>	Diagrama de Nyquist para cemento Portland en polvo.....	192
<b>Figura 9.22</b>	Efecto de la relación agua/cemento en el desempeño eléctrico de la pasta de cemento .....	194
<b>Figura 9.23</b>	.....	195
<b>Figura 9.24</b>	.....	196
<b>Figura 9.25</b>	.....	196
<b>Figura 9.26</b>	.....	197
<b>Figura 9.27</b>	.....	197
<b>Figura 9.28</b>	Cambios cristalográficos encontrados en las muestras de morteros curados.....	198
<b>Figura 9.29</b>	Microscopía óptica para morteros .....	198
<b>Figura 9.30</b>	Efecto de la relación agua/cemento en el desempeño eléctrico de los morteros....	199
<b>Figura 9.31</b>	Diagramas de Nyquist .....	200
<b>Figura 9.32</b>	Conductividad AC.....	202
<b>Figura 9.33</b>	Resistencia a la compresión .....	203
<b>Figura 9.34</b>	(a) Cemento Portland tipo I, (b) C21-1, (c) C21-2, (d) C21-3 .....	204
<b>Figura 9.35</b>	Patrones de difracción de rayos X para diseño de mezcla .....	205
<b>Figura 9.36</b>	Patrones de difracción de rayos X comparativos de la estructura .....	207
<b>Figura 9.37</b>	Efecto de la relación agua/cemento en el desempeño eléctrico del concreto.....	208
<b>Figura 9.38</b>	Conductancia para mezcla de concreto C13 (relación agua/cemento de 0.4).....	210
<b>Figura 9.39</b>	Conductancia para mezcla de concreto C14 (relación agua/cemento de 0.4).....	210
<b>Figura 9.40</b>	Conductancia para mezcla de concreto C21.....	211

<b>Figura 9.41</b> Propiedades eléctricas para concreto C22 .....	211
<b>Figura 9.42</b> Conductancia para mezcla de concreto C23.....	212
<b>Figura 10.1</b> Conductividad del mortero de cemento adicionado con fibras de bagazo de caña (BC) y raquis de palma (PA) en porcentajes: 0.5% y 1%, antes del proceso de curado .....	223
<b>Figura 10.2</b> Conductividad del mortero de cemento adicionado con fibras de bagazo de caña (BC) y raquis de palma (PA) en porcentajes: 0.5% y 1%, luego del proceso de curado.....	224
<b>Figura 10.3</b> Resistencia a compresión de cubos de mortero de 5*5*5 cm adicionados con fibras de bagazo de caña (BC) y raquis de palma (PA) en porcentajes: 0.5% y 1% .....	225
<b>Figura 10.4</b> Estado de cubos de mortero de 5*5*5 cm adicionados con fibras de bagazo de caña (BC) y raquis de palma (PA) en porcentajes: 0.5% y 1% una vez sometidos a esfuerzo de compresión.....	226
<b>Figura 10.5</b> Microfotografías SEM que muestran la interacción de la fibra de bagazo de caña en adición al 0,5% con la matriz cementicia .....	227
<b>Figura 10.6</b> Microfotografías SEM que muestran la interacción de la fibra de bagazo de caña en adición al 1% con la matriz cementicia .....	228
<b>Figura 10.7</b> Microfotografías SEM que muestran la interacción de la fibra de raquis de palma en adición al 1% con la matriz cementicia .....	229
<b>Figura 11.1</b> Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de raquis de palma gasificada .....	236
<b>Figura 11.2</b> Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de cáscara de arroz gasificada.....	237
<b>Figura 11.3</b> Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de cáscara de arroz calcinada .....	238
<b>Figura 11.4</b> Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de bagazo de caña de finca y calcinado .....	239
<b>Figura 11.5</b> Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de raquis de palma calcinada .....	240
<b>Figura 11.6</b> Resistencia a compresión de probetas adicionadas con cenizas.....	241
<b>Figura 12.1</b> Diagrama de bloques del proceso de gasificación de biomasa lignocelulósica para la producción de calor y potencia .....	255
<b>Figura 12.2</b> Diagrama de flujo de proceso de la gasificación de biomasa lignocelulósica .....	263

<b>Figura 12.3</b> Diagrama de flujo de proceso de la producción de calor y electricidad a partir del gas de síntesis.....	263
<b>Figura 12.4</b> Diagrama de bloques del proceso de combustión de biomasa lignocelulósica .....	265
<b>Figura 12.5</b> Diagrama de flujo de proceso de la combustión de biomasa lignocelulósica .....	266
<b>Figura 12.6</b> Diagrama de flujo de proceso de la producción de etanol, electricidad y xilitol bajo el concepto de biorefinería.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.7</b> Diagrama de flujo de proceso de la extracción de lignina SIN una etapa preliminar de hidrólisis ácida .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.8</b> Distribución de costos del proceso de extracción Alcalino de Lignina para bagazo de caña y cascarilla de arroz .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.9</b> Distribución de costos del proceso de extracción Kraft de Lignina para bagazo de caña y cascarilla de arroz .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.10</b> Distribución de costos del proceso de extracción con solventes (Organosolv) de Lignina para bagazo de caña y cascarilla de arroz.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.11</b> Distribución de costos del proceso de extracción Sulfito de Lignina para bagazo de caña y cascarilla de arroz .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.12</b> Costo capital total de los procesos de extracción de Lignina (Millones USD) .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.13</b> Costo por kg de Lignina en los procesos de extracción (USD/kg Lignina)...	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.14</b> Margen de ganancia de los procesos de extracción de Lignina ..	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.15</b> Potencial de impacto ambiental de las ocho categorías evaluadas para los procesos de extracción de Lignina a partir de bagazo de caña y cascarilla de arroz (PEI/kg producto). .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.16</b> Potencial de impacto ambiental TOTAL para los procesos de extracción de Lignina a partir de bagazo de caña y cascarilla de arroz (PEI/kg producto).	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 12.17</b> Costos variables de los procesos de gasificación .....	292
<b>Figura 12.18</b> Costos totales de capital de los procesos de gasificación.....	293
<b>Figura 12.19</b> Costos variables de los procesos de combustión.....	295

**Figura 12.20** Costos totales de capital de los procesos de combustión y gasificación ..... 297

## Introducción

El cambio es inevitable. Sin embargo, es la rápida tasa de ese cambio lo que a menudo se convierte en perjudicial. Por eso, de repente, el ser humano se ve enfrentado a tener que dar respuesta a los nuevos condicionantes que le plantea dicho cambio. Las nuevas formas de desarrollo económico e industrial parecen ser insostenibles. El crecimiento de la población, el aumento de la ocupación de los centros poblados, las opciones tecnológicas y su impacto ambiental son indiscutiblemente las fuerzas clave que están moldeando el mundo de hoy (Mehta 1994). Aunque estos factores están interrelacionados, es útil verlos por separado con respecto a sus datos históricos y tendencias futuras. A comienzos del siglo XX, la población mundial era de 1.500 millones de personas; A finales de siglo, había crecido a 6.000 millones de personas. Teniendo en cuenta que se tardó 10.000 años después del final de la última edad de hielo para que la población mundial alcanzara los 1.500 millones de personas, la tasa de crecimiento hasta los 6.000 millones de personas durante el corto lapso de 100 años es verdaderamente explosiva. Es así que, las estadísticas muestran una correlación directa entre el crecimiento demográfico y la ocupación de centros poblados. A comienzos del siglo XX, alrededor del 10% de la población mundial vivía en ciudades. En 2001, casi la mitad de los 6.000 millones de habitantes del mundo vivían en las ciudades y sus alrededores. Según estadísticas publicadas por las Naciones Unidas (Report, n.d.), el planeta alberga 19 "megaciudades", cada una con 10 millones o más de personas, 22 ciudades con poblaciones de 5 a 10 millones, 370 ciudades con 1 a 5 millones de habitantes y 430 ciudades con 1 millón de personas. Las ciudades ocupan apenas el 3% del planeta, pero representan entre el 60 y 80% del consumo de energía y el 75% de las emisiones de carbono, consideraciones planteadas en los 17 objetivos de desarrollo sostenible aprobados en 2015 por todos los estados miembros de la ONU (Unidas 2017).

Como consecuencia del crecimiento de la población y la concentración de la misma en centros urbanos, se ha dado una significativa expansión de los sectores de energía, manufactura y transporte, lo cual ha dinamizado la economía a lo largo del siglo XX. Desafortunadamente, las elecciones tecnológicas han sido reduccionistas, ya que las decisiones se tomaron basándose en objetivos a corto plazo y con una estrecha visión, sin el dimensionamiento real de las consecuencias derivadas del uso de tecnologías, del consumo no controlado de recursos no renovables y de la contaminación generada. Por ejemplo, según Hawken et al., (Hawken, Lovins, and Lovins 1999) sólo el 6% del flujo global total de materiales (unos 500.000 millones de toneladas al año), está terminando en productos de consumo, mientras que muchos de los materiales vírgenes están siendo devueltos al medio ambiente en forma de residuos nocivos sólidos, líquidos y gaseosos.

En consideración a la creciente población mundial y al asentamiento poblacional en centros urbanos, el ser humano diversificó el uso que le da a las plantas, hoy se puede observar que ellas aportan a la sostenibilidad alimentaria, a la producción de medicamentos, tanto en su forma natural como a través de procesos de transformación, se emplean para extracción de aceites, como biocombustibles fabricación de textiles, prendas de vestir (Report, n.d.) (Mehta 1994). Sirven además para brindar albergue y cobijo del ser humano, se emplean como fibras en aplicaciones tanto artesanales como en composites para diferentes usos (Hawken, Lovins, and Lovins 1999) (Mehta 1994)., etc. En esta última aplicación, las plantas que proveen fibras celulósicas han retomado poco a poco su valor perdido con la aparición de la petroquímica (Flavin et al. 1996) (Mehta 1994).



Así mismo, se debe considerar que una vez la planta ha sido utilizada se generan una serie de residuos, los cuales aunque en su mayoría sean biodegradables, causan contaminación y producen efectos nocivos al medio ambiente. De igual manera debe tenerse presente que la producción agroindustrial maximiza la productividad de la planta, pero a su vez produce una cantidad mayor de residuos, que acentúan el problema cuando son dispuestos de manera no controlada, es por eso que la reducción de desechos, el aumento en la reutilización, el reciclaje y el empleo de materiales alternativos inocuos para el medio ambiente, redundan en maximizar la eficiencia en el empleo de recursos (Kumar Mehta 2011) (Mehta 1994)., esta línea de pensamiento se planteó en la cumbre mundial sobre el desarrollo sostenible celebrada en Johannesburgo en 2002 (V. M. Malhotra 1986) y continúa.

Bajo este contexto, no solamente se debe pensar qué usos darle a la planta, sino también a los residuos de origen agroindustrial, máxime cuando estos se producen en grandes volúmenes. En este orden de ideas, el empleo de residuos como materia prima que conforma un nuevo material de construcción resulta una alternativa viable, casos bastante bien documentados en la literatura como la cáscara de arroz (Bisaillon, Rivest, and Malhotra 1994b) (Bouzoubaâ, Zhang, and Malhotra 2001a) (Björk and Eng 1999) (Crespo Escobar 2010) (Manuel Bustillo Revuelta 2008) (Kimball 2016), el bagazo de caña de azúcar (Guillon, Moranville, and Kamali 2007) (Dale P. Bentz 2007) (Villaseñor, Reyes, and Pecchi 2002), los residuos de extracción de aceite de palma africana (REARDON E. J. 2000) (Xu et al. 2007) (Lura 2003) subproductos que empleados como fibra o ceniza proveen propiedades que mejoran la durabilidad o el desempeño de materiales compuestos.

La contaminación ambiental no es un fenómeno nuevo. Sin embargo, debido al rápido crecimiento del volumen de los contaminantes, el desafío ambiental que se enfrenta en la actualidad no es regional sino global. Según los científicos, el mayor reto medioambiental actual es el del cambio climático debido al calentamiento global, causado por la creciente concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre durante los últimos 100 años. En consecuencia, desde los años noventa, el Worldwatch Institute ha registrado un número inusualmente elevado de desastres climáticos extremos en muchas partes del mundo (Flavin et al. 1996). Por lo tanto, es posible que no se agoten los recursos naturales, pero se está perdiendo el medio ambiente que sostiene la vida.

Bajo estas condiciones que resultan absolutamente complejas y bastante desalentadoras, el cemento Portland, que es el principal aglutinante hidráulico utilizado en el hormigón moderno, es producto de una industria que no sólo requiere para su producción mucha energía, la cual para plantas Finlandesas se calculó del orden de algo más de 4 MJ/Kg de cemento Portland tipo I producido, sino que también es responsable de grandes emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), las cuales llegan a ser del orden de 0,89 Ton/ Ton de clinker producido, y cercanas a 0,005 Ton de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>/Ton de clinker.

Durante una parte importante del siglo XX estos contaminantes iban directamente a la atmósfera, pero a partir del último cuarto de ese siglo inicia una reconversión tecnológica en las plantas productoras de cemento hidráulico por cogeneración de energía, que ha permitido disminuir estas emisiones.

Típicamente, el concreto ordinario contiene aproximadamente el 12% a un 15% de cemento, 6% a 8% de agua de mezcla y el 77% al 80% de agregado en masa. Esto significa que, además de las 1.600 millones de toneladas de cemento utilizadas en todo el mundo, la industria del hormigón

consume 10.000 millones de toneladas (9.000 millones de toneladas) de arena y roca y 1.000 millones de toneladas (Kumar Mehta 2011). En total, la industria del hormigón, que utiliza anualmente 12.600 millones de toneladas de materias primas, es el mayor usuario de recursos naturales del mundo. La minería, el procesamiento y el transporte de enormes cantidades de agregados, además de alrededor de 3.000 millones de toneladas de las materias primas que se necesitan cada año para la fabricación de cemento, generan una huella de carbono muy alta y afectan negativamente a la ecología del planeta.

¿Cómo se puede reducir el impacto ambiental de la industria del concreto? El enfoque a largo plazo para reducir el impacto ambiental del uso de cualquier material es reducir su tasa de consumo o evaluar alternativas de producción sostenibles económica y ambientalmente. Por razones que se discuten en las siguientes secciones, la tasa de consumo de concreto probablemente no se podrá reducir durante unos 50 años. En el corto plazo, se debe comenzar a practicar la ecología industrial para el desarrollo sostenible. En pocas palabras, esta práctica se logra materializar si se reciclan los productos de desecho de una industria sustituyéndolos por las materias primas vírgenes de otra, reduciendo así el impacto ambiental de ambas.

Posibilidades de ecología industrial son por ejemplo, el reúso como agregados de residuos de construcción y material proveniente de demolición de construcciones. Cada año se generan más de 1.000 millones de toneladas de este tipo de residuos, los cuales no se están aprovechando en totalidad. De manera similar, los cementos portland adicionados con cenizas volantes procedentes de centrales térmicas de carbón, escorias de la industria del acero, humo de sílice, sílice geotérmica, residuos de craqueo catalítico producto de la refinación de combustible, lodos de plantas depuradoras de aguas, etc., proporcionan excelentes ejemplos de materias primas que

aportadas a la industria cementera o a concretos fabricados a pie de obra, que mejoran su condición prestacional.

De igual manera, la producción agroindustrial, provee residuos a gran escala, los cuales son una fuente excepcional de fibras, las cuales una vez transformadas adecuadamente, dan la posibilidad de reforzar matrices de cemento hidráulico, cemento celulósicas, poliméricas, cerámicas, de tierra o suelo mejorado, y mejorar materiales, configurando otro ejemplo de ecología industrial. Como se puede notar, estas son algunas posibilidades que muestran que la ecología industrial ofrece una solución holística para reducir el impacto ambiental de las industrias involucradas en el proceso.

La industria de la construcción de hormigón ya utiliza mezclas de hormigón que contienen reemplazos de materiales cementosos con 15 a 20% de cenizas volantes o 30 a 40% de escoria en masa. Malhotra y sus colegas (Malhotra 1986; Bisailon, Rivest, and Malhotra 1994a; Bouzoubaâ, Zhang, and Malhotra 2001b) han demostrado que, con materiales y tecnología convencionales, es posible producir mezclas de hormigón de alto rendimiento que contienen 50 a 60% de cenizas volantes en masa del material cementoso mezclado. V. M. Malhotra, describe la tecnología de concreto de volúmenes elevados de cenizas volantes. Las cenizas volantes están disponibles en la mayoría de las partes del mundo. China y la India, los dos países que consumen grandes cantidades de cemento, producen más de 300 millones de toneladas de cenizas volantes por año (Mehta 1999). Colombia tiene alto potencial de producción de cenizas y de fibras lignocelulósicas a partir de residuos agroindustriales. Este trabajo evalúa la posibilidad que ofrecen tres biomásas, las cuales son de alta producción en el país y con alta potencialidad de crecimiento en un futuro cercano.

Finalmente, y para efectos de presentar la información de una manera estructurada y organizada, cada uno de los objetivos planteados en el trabajo se tratará para cada eje temático considerado, es decir: fibras y cenizas, abordando para cada tópico de estudio los aspectos que han sido considerados como objeto de análisis.

## Bibliografía

- Bisailon, A., Rivest, M., & Malhotra, V. M. (1994b). Performance of High-Volume Fly Ash Concrete in Large Experimental Monoliths. *ACI Materials Journal*, 91(2), 178-187. <https://doi.org/10.14359/4571>
- Björk, F., & Eng, P. (1999). CONCRETE TECHNOLOGY AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT.
- Bouzoubaâ, N., Zhang, M. H., & Malhotra, V. M. (2001a). MECHANICAL PROPERTIES AND DURABILITY OF CONCRETE MADE WITH HIGH-VOLUME FLY ASH BLENDED CEMENTS USING A COARSE FLY ASH. *Cement and Concrete Research*, 31(3), 1393-1402.
- Bustillo Revuelta, M. (2008). LOS RECURSOS MINERALES Y LOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 16(3), 248-255.
- Crespo Escobar, S. (2010a). Materiales de construcción para edificación y obra civil.
- Crespo Escobar, S. (2010b). *Materiales de construcción para edificación y obra civil*. ECU. Editorial Club Universitario.
- Dale P. Bentz. (2007). Cement hydration: building bridges and dams at the microstructure level. *Materials and Structures*, 40, 397-404. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9147-3>
- Flavin, C., Worldwatch Inst., W. D. (USA) eng, Tunali, O., & Peterson, J. A. (ed. . (1996). Climate of hope: new strategies for stabilizing the world's atmosphere. Washington, DC (USA) Worldwatch Inst.
- Guillon, E., Moranville, M., & Kamali, S. (2007). Characterization of the mechanical damage of a chemically degraded cement paste. *Materials and Structures*, 39(4), 401-409. <https://doi.org/10.1617/s11527-005-9011-x>
- Hawken, P., Lovins, A. B., & Lovins, L. H. (1999). *Natural capitalism : creating the next industrial revolution*. Little, Brown and Co.
- Kimball, S. M. (2016). *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2016*.
- Kumar Mehta, B. P. (2011). "Reducing the Environmental Impact of Concret. *Concrete International*, 23(10), 61-66.
- Lura, P. (2003). Autogenous deformation and Internal Curing of Concrete. *Technische Universiteit Delft*, 208.

- Mehta, P. K. (1994). Concrete Technology at the Crossroads--Problems and Opportunities. *Special Publication, 144*, 1-30. <https://doi.org/10.14359/4530>
- REARDON E. J., F. R. (2000). The calcite/portlandite phase boundary : enhanced calcite solubility at high pH. *Applied geochemistry, 15*(3), 327-335.
- V. M. Malhotra. (1986). SUPERPLASTICIZED FLY ASH CONCRETE FOR STRUCTURAL APPLICATIONS. *The Institute, 8*(12).
- Villaseñor, J., Reyes, P., & Pecchi, G. (2002). Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO<sub>2</sub> supported catalysts. *Catalysis Today, 76*(2-4), 121-131. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00212-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00212-2)
- Xu, H., Zhao, Y., Vogel, S. C., Daemen, L. L., & Hickmott, D. D. (2007). Anisotropic thermal expansion and hydrogen bonding behavior of portlandite: A high-temperature neutron diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry, 180*(4), 1519-1525. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.03.004>

## **Capítulo 1**

### **Estado del arte**

#### **1.1 Matriz cementante**

Los materiales conglomerantes son aquellos que mediante la implementación de procesos físicos de secado, evaporación de un disolvente, producen un endurecimiento el cual aglutina a los elementos que se presentan de manera fragmentada, uniéndolos entre sí, formando un nuevo compuesto. Durante este proceso se llevan a cabo reacciones químicas las cuales modifican su composición y adquieren otras características tanto químicas como físicas. Entre estos materiales se puede encontrar el yeso, la cal y el cemento (Crespo 2010), (Bustillo, 2008). El cemento es uno de los principales materiales empleados en la construcción dado el bajo costo y la abundancia que presentan las materias primas para su elaboración (Bustillo, 2008).

El cemento es el material más común usado en la industria de la construcción a nivel mundial, más de 3.3 billones de toneladas de cemento portland ordinario (OPC) fueron producidas en el mundo en el año 2010 (Van, Rößler, Bui, & Ludwig, 2014), transformándose en más de 11 billones de toneladas métricas de concreto, cifra que aumentó a 4,6 billones de toneladas en 2015, donde los mayores productores fueron China con 51,3%, e India con 5,9% de la producción mundial. Por su parte Latinoamérica contribuyó con el 4,7%, siendo Brasil y México los países de mayor producción (CEMBUREAU 2016), con este cemento se produjeron alrededor de 30 billones de metros



cúbicos de concreto (Jiao et al., 2017)

En 2050 se estima que la producción será de 5,8 billones de toneladas (M. Juenger et al., 2012), estimativo que seguramente se quedará corto.

En Colombia, la producción de cemento entre febrero de 2015 y enero de 2016 fue de algo más de 13,21 millones de toneladas (Portafolio 2016), aunque se evidenció una desaceleración, debido a que en lo corrido de 2017, y hasta el mes de julio, se presentó una producción de 7,1 millones de toneladas, inferior en 0,8%, a lo contabilizado en el mismo periodo de 2016 (Portafolio 2017).

Los concretos básicos consisten de cemento Portland ordinario, llenantes como agregado fino y gruesos, emplean además aditivos y agua, es decir, se componen de un esqueleto sólido incorporado en una matriz de cemento, que bien dosificado, asegura las propiedades mecánicas y la integridad de la estructura. La combinación de estos materiales le permite al concreto ser producido en forma tal que puede ser bombeado, moldeado y vibrado adecuadamente. Los concretos de alta capacidad incluyen adiciones minerales, disminuyen la relación A/mC y optimizan los componentes del esqueleto sólido (Yammine, Chaouche, Guerinet, Moranville, & Roussel, 2008).

Actualmente, se busca disminuir el consumo de Clinker, por el daño ambiental que causa la producción de cemento debido a la emisión de CO<sub>2</sub> (Liu, Alengaram, Santhanam, Jumaat, & Mo, 2016), que se calcula es la misma cantidad del cemento que se produce (Mohammadhosseini & Yatim, 2017). En 2002 se planteaba que las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes de la industria del cemento equivalían al 7% del total de emisiones emitidas

en el planeta (V. M. Malhotra 2002). En China, en el año 2014, se estimó que la cantidad de CO<sub>2</sub> procedente de la industria cementera era del orden de 1.270,55 millones de toneladas, equivalente a algo más del 50% de la producción de cemento de ese año (Gao et al., 2017).

En consideración a este preocupante panorama, se ha planteado disminuir la energía utilizada en el proceso de producción de cemento, con lo cual decrecerían las emisiones de CO<sub>2</sub> (R. Tolosa, 2005). Davidovits en 2008 introdujo el término de Cemento Geopolímero, que indica lo señalado anteriormente (Li et. al, 2010) (C. Cardona and Sarache 2014). La alternativa para la producción de cemento y la fabricación de concreto en un futuro, es incluir adiciones y minerales que puedan sustituir parcialmente al cemento portland ordinario o al Clinker (Kabir et al., 2017). Así mismo, la producción de concreto involucra el empleo de agregados finos y gruesos que requieren para su puesta a punto, el consumo de gran cantidad de energía (Yong J et. al, 2016).

En este sentido, y con el objeto de aumentar el contenido de adición y disminuir la cantidad de cemento, se plantean alternativas que buscan optimizar la gradación en los agregados de la mezcla, implementar el uso de llenantes o fillers, reduciendo el cemento portland de un 12% a un 4%, y emplear agregados reciclados (Hooton & Bickley, 2014).

**Figura 1.1** Esquema de reducción de cemento–concreto geopolimérico

Tomado de (Hooton & Bickley, 2014).

Portland Cement	Water	Fine Aggregate	Coarse Aggregate	Air
<b>Typical Concrete Bridge Deck Design</b>				
12%	14%	28%	40%	6%
<b>Optimization of Combined Aggregate Gradation</b>				
10%	12%	30%	42%	6%
<b>Addition of Microfine Fillers</b>				
7%	9%	32%	46%	6%
<b>Addition of Interground Limestone</b>				
6%	1%	9%	32%	46%
<b>Addition of Supplementary Cementitious Materials</b>				
3%	1%	3%	9%	32%
				46%
				6%

Se debe tener presente que las propiedades mecánicas de la matriz se deben tanto a las fuerzas intrínsecas del cemento hidratado como a la cohesión existente entre los silicatos de calcio hidratados, los cuales juegan un papel muy importante (Guillon S y Moranville M, 2013). Luego de más de cien años de estudio, persisten las preguntas referidas a la compleja química y estructura física de los productos de hidratación del cemento en los concretos, es así que la demanda de agua y el incremento de hidratación en la reacción de los principales minerales constituyentes del cemento portland, es decir: Alita, Belita, Celita y Felita, es diferente (Jiao et al., 2017).

Las investigaciones a nivel de la nanoescala, pueden proporcionar una mayor comprensión de la naturaleza de las fases hidratadas y su interacción con los aditivos y otros materiales llenantes de tamaño nanométrico (Do, Bentz, & Stutzman, 2007). En los concretos contemporáneos resulta relevante la implementación de adiciones, cobrando importancia su

pretratamiento, con lo que se busca llevar la adición a nanoescala, mejorando así la reactividad y como tal su comportamiento mecánico (M. C. G. Juenger and Siddique 2015).

La reactividad puzolánica de la adición es mucho mejor mientras más pequeño sea el tamaño de grano y más alta la superficie específica (Van, Rößler, Bui, & Ludwig, 2014).

Estas interacciones ofrecen la posibilidad de modificar las reacciones del cemento, creando una nueva química superficial, dando paso al desarrollo de nuevos productos para la industria del concreto y permitiendo la producción más controlada y más limpia (Do et al., 2007).

Una característica importante de los materiales basados en cemento es que presentan una microestructura dinámica extremadamente sensible a las condiciones iniciales, al procesamiento y la exposición al medio ambiente. En estos materiales el agua juega un papel fundamental en el desarrollo de micro-estructura, funcionamiento, y durabilidad, ya que además de proporcionar fluidez, participa en numerosas reacciones complejas de hidratación, ejerce fuerzas sobre los componentes sólidos de la microestructura porosa y proporciona vías de ingreso de iones perjudiciales (Ibid). La interacción de adiciones con cemento portland impacta sobre la rápida hidratación, las propiedades del material en estado fresco, propiedades mecánicas, aumentando la durabilidad (M. C. G. Juenger & Siddique, 2015).

Las propiedades geométricas y topológicas de la red porosa determinan la velocidad con la que los fluidos pueden penetrar en el concreto y dañar el material, sin embargo la cuantificación de estas propiedades no es fácil, ya que la pasta de cemento tiene una

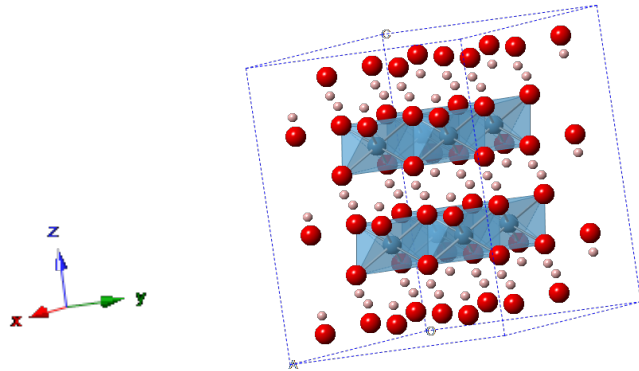
microestructura compleja que está influenciada por la composición química, la finura del grano, la relación agua/material cementante (W/mC), la temperatura, entre otros, además ésta presenta un comportamiento cambiante durante el proceso de hidratación (Villaseñor, Reyes, & Pecchi, 2002). Los sólidos precipitados son los productos de hidratación, y si no se dispone de suficiente tiempo o de la humedad requerida, persistirán partículas de cemento sin reaccionar.

Durante el proceso de hidratación, una serie de reacciones complejas suceden consumiendo agua libre y generando productos de reacción, conformándose de esta manera una escala de porosidad denominada porosidad capilar y produciéndose una escala más fina denominada porosidad de gel. La red continua de los poros gobierna las propiedades físicas de los materiales durante la hidratación, además de las propiedades físicas y mecánicas últimas, como resistencia a distintos esfuerzos, permeabilidad, contracción, entre otras.

El cemento Portland, usualmente contiene concentraciones de cationes alcalinos ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) alrededor de 0.3% en masa, pero estos son muy solubles y son los cationes predominantes de las soluciones en los sistemas cemento/agua, siendo la concentración de  $K^+$  mayor que la de  $Na^+$ . Los valores de pH son mayores a 13 en el agua presente en los poros del cemento debido a que los grupos  $OH^-$  están presentes como compensadores de carga de estos iones alcalinos, y tienen un efecto importante sobre la frontera de fase entre las estructuras que se forman producto de las reacciones de hidratación, como las fronteras de fase entre calcita y portlandita (Readon R, 2000) (Figura 1.2).

**Figura 1.2** Estructura de poliedros de la Portlandita

Esferas rojas: Oxígeno, esferas rosadas: hidrogeno, esferas azules:  $Ca^{2+}$  Tomado de (Xu, Zhao, Vogel, Daemen, & Hickmott, 2007).



La Portlandita, es un material de hidróxido de calcio, perteneciente a la familia de los hidróxidos laminares, de grupo espacial  $P3^*m1$ , compuesta de láminas octaédricas de  $[CaO_6]$  que se comparten por el borde y que son paralelas al plano (001), con enlaces de hidrógeno entre las láminas. Dentro de la región interlamina, cada átomo de hidrógeno interactúa con tres enlaces O-H de la capa de  $[CaO_6]$  más próxima a través de interacciones  $O \cdots H$  y repulsiones  $H \cdots H$  de acuerdo con lo representado en la Figura 1.2.

Estos comportamientos estructurales, hacen al  $Ca(OH)_2$ , junto con otros hidróxidos laminares  $M(OH)_2$  un sistema modelo para el estudio de las interacciones de los átomos de hidrógeno. Los sistemas  $M(OH)_2$  son de interés geológico debido a que están presentes en las unidades estructurales complejas de las estructuras de los minerales hidratados, que son huéspedes potenciales de agua en el manto terrestre.

Adicionalmente, la portlandita es de importancia en la industria del cemento debido a que es uno de los productos de hidratación del cemento Portland y constituye una de las fases cristalográficas principales en la pasta de cemento, así, la proporción de portlandita en la pasta y su respuesta al cambio de temperatura y/o a diferentes condiciones durante el proceso de curado afectarán finalmente la fuerza y durabilidad del concreto (Tang, Hao, Xu, & Li, 2007).

Con la adición del agua, los componentes del cemento comienzan una serie de reacciones complejas de hidratación que en su mayoría conducen a la formación de silicatos de calcio hidratados (C-S-H) (Figura 1.3), conformando una matriz cohesiva o esqueleto microestructural que empieza a presentarse en mayor concentración a medida que aumenta el tiempo de hidratación. Ello se debe a la formación de una membrana alrededor de las partículas en hidratación que restringe el contacto de éstas con el agua exterior.

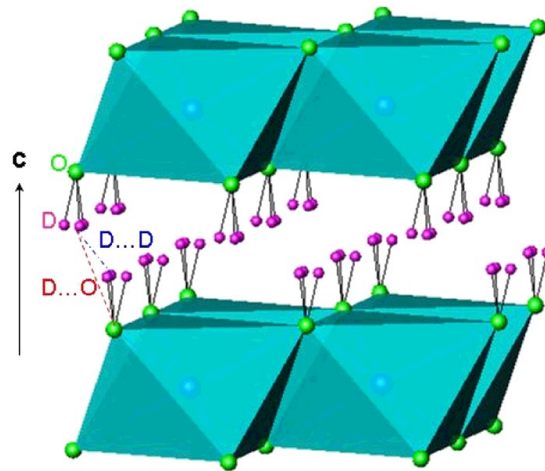
En esta etapa, se origina en la mezcla un aumento en la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , que atraviesan la membrana, aumentando su presión interna hasta que, eventualmente, ésta se rompe, lo que provoca una rápida liberación de iones  $\text{SiO}_4^-$  en una solución rica en iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Esto causa una reacción inmediata, con la formación de un gel de C-S-H en forma tubular, que fluye a través de la rotura de la membrana, creciendo a medida que van escapando productos de hidratación, dando paso a un incremento en su resistencia mecánica (Do et al., 2007).

Otros importantes componentes del cemento como el aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) también reaccionan con el agua, disolviéndose  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  de la superficie de los granos, que queda

recubierta de una capa de hidrosilicatos, lo que origina el aumento del pH de la solución y la formación de un gel rico en  $\text{AlO}_4^-$ , para dar lugar a cristales de etringita (Figura 1.4) y de semihidratos cristalinos del tipo  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_9$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$  (Lura, 2003). A este período le sigue otro caracterizado por una ausencia de actividad química, en el que se forma una corteza protectora alrededor de las partículas de cemento, que justifica el mantenimiento de la mezcla en estado plástico.

**Figura 1.3** Estructura de poliedros de la Portlandita

(Tang et al., 2007).

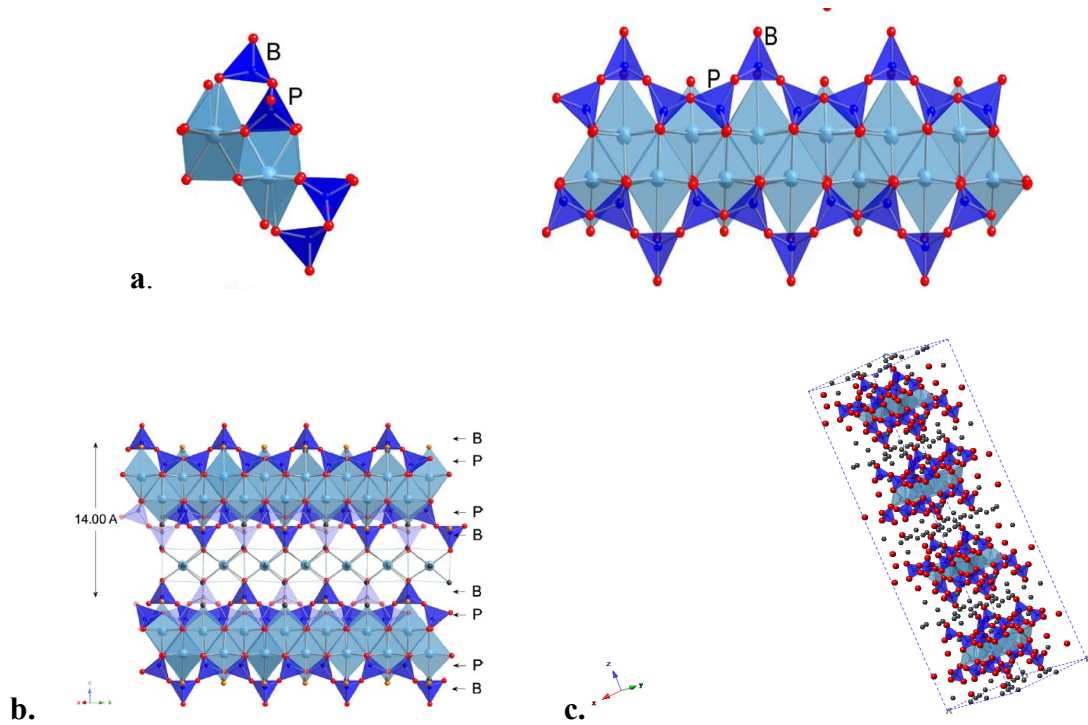


En la Figura 1.3, los octaedros representan las unidades de  $[\text{CaO}_6]$  en donde el  $\text{Ca}^{2+}$  se encuentra en el centro del octaedro, los círculos verdes representan los átomos de oxígeno (O), los círculos de color violeta representan los átomos de hidrógeno (H) o de deuterio (D). Cada átomo de H (D) está desordenado sobre tres posiciones alrededor de una rotación 3 con una ocupación de 1/3. Las líneas azules y rojas punteadas indican las distancias interlaminares  $\text{D}\cdots\text{O}$  y  $\text{D}\cdots\text{D}$  respectivamente (Tang et al., 2007) ,(Xu et al., 2007).

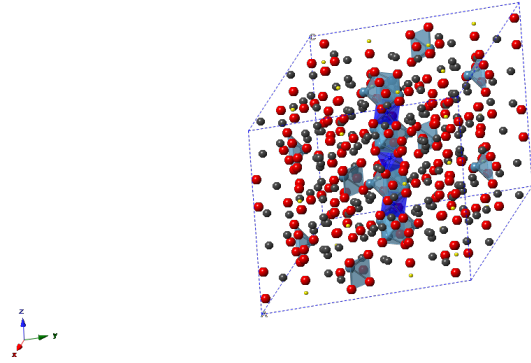


**Figura 1.4** Diagrama de poliedros de tobermorita

a) Unidades básicas constructoras de la tobermorita proyectadas en la dirección  $[010]$  y  $[210]$ . Los tetraedros de la figura corresponden a las cadenas de silicatos que comparten O-O de los bordes con la lámina central de Ca-O (llamado tetraedros "paired", P) y el resto no (llamados tetraedros puente, b) (c) Estructura completa de la tobermorita (Tomado de Richardson I, 2004). (I.G. 2004).



*Figura 1.5 Estructura de bolas y barras de la etringita*



En virtud de la presencia de los poros interconectados llenos con agua que contienen especies iónicas móviles, el material cementicio, en especial la pasta de cemento, es un material eléctricamente conductivo. Por tal motivo, es de interés el estudio de sus propiedades eléctricas dada la necesidad de comprender la relación entre la microestructura y las propiedades macroscópicas para diseñar materiales con propiedades mejoradas. La medición de las propiedades eléctricas es una técnica no destructiva y no invasiva y puede monitorear la microestructura in situ en los concretos sin recurrir a la remoción del agua, adicionalmente tiene la ventaja de poder detectar pequeños cambios estructurales durante el proceso de hidratación dada su sensibilidad.

## **1.2 Durabilidad del concreto hidráulico**

El concreto es un material poroso, obtenido a partir de un sólido rígido que constituye el esqueleto principal y una fase líquida o acuosa. Donde el sólido es una mezcla compuesta de silicatos de calcio hidratados y otras fases cristalinas. En la solución líquida es posible encontrar iones como el  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Una vez completadas las etapas

iniciales de hidratación, se puede considerar que la fase líquida está en un estado metaestable de equilibrio termodinámico con las diversas fases sólidas (Beaudoinc, 2000). El concreto moderno no es solo una mezcla de cemento, agua y agregados, por el contrario, en la actualidad este contiene cada vez más componentes minerales que le proporcionan ciertas características que hacen que el concreto obtenido posea una mejor calidad (Pierre-Claude Aïtcin, 2000), (Hooton & Bickley, 2014).

En consideración a la condición medioambiental a la que estarán expuestos, los concretos deben responder en mayor medida a condiciones de durabilidad que a resistencia, en este sentido, se debe tener presente que la durabilidad del concreto de cemento hidráulico se define como su capacidad para resistir la acción de la meteorización, los ataques químicos, la abrasión o cualquier otro proceso de deterioro. Un hormigón durable conservará su forma, calidad y serviciabilidad originales al estar expuesto a su ambiente (ACI Committee 201. & American Concrete Institute., 2008).

El agua resulta para el concreto favorable y desfavorable, sin ella los procesos de hidratación y la madurez del material no se alcanza adecuadamente, igualmente, el agua en combinación con los factores climáticos y elementos ambientales del lugar donde se emplea el material deben ser evaluados, y se deben considerar al momento de formular y poner en servicio al material (Ibid). En este sentido la selección de materiales que eviten la degradación por ataque químico, físico o mecánico, es clave. Se debe garantizar un concreto que sea durable, que en su formulación considere ser resistente a efectos

perjudiciales causados por el agua, las soluciones agresivas, las temperaturas, tanto cálidas como muy frías.

Las adiciones y las fibras introducidas de manera adecuada, son muy favorables puesto que limitan la degradación del material e inhiben la acción de agresores. En el caso de adición con empleo de ceniza de palma de aceite: Actúan favoreciendo la retracción de secado. Evita el micro agrietamiento del concreto, (Tay, 1990), (Evi Aprianti, Payam Shafigh, Syamsul Bahri, & Javad Nodeh Farahani, 2015), (Navid Ranjbar, Arash Behnia, Belal Alsubari, Payam Moradi Birgani, 2016), disminuye la permeabilidad, mejora la resistencia a penetración de cloruros y al ataque de ácidos (Navid Ranjbar, Arash Behnia, Belal Alsubari, Payam Moradi Birgani, 2016), (Thomas, Kumar, & Arel, 2017) disminuye el efecto de la carbonatación, mejora la resistencia ante exposición a altas temperaturas (Thomas et al., 2017), aumentan el módulo elástico del concreto, (Muthusamy K, Zamri N, 2016). El efecto de cenizas volantes adicionadas al concreto es similar, allí mejoran el comportamiento ante ataques por sulfatos (Monteiro & Kurtis, 2003).

Las fibras como reforzantes de matrices micropuntean esfuerzos, mejoran la ductilidad del compuesto, incrementan la resistencia al impacto y la resistencia a tracción del concreto (R. A. Tolosa, Jimenez-Obando, Arias, Cardona, & Giraldo, 2014), además mejoran la capacidad del concreto sometido a altas temperaturas (Mohammadhosseini & Yatim, 2017), y mejoran el comportamiento del concreto ante fatiga (R. A. Tolosa et al., 2014).

En este contexto, las posibilidades que se abren con la inclusión de fibras y adiciones son amplias y permiten establecer la viabilidad de mejorar desde la óptica prestacional y medioambiental los nuevos concretos.

### **1.3 Residuos agroindustriales, caso colombiano**

Las plantas contribuyen en una manera importante a la seguridad alimentaria, a la producción de medicamentos, aceites, biocombustibles y textiles (C. Cardona & Sarache, 2014). Además, sirven como fibras en aplicaciones artesanales y como compositos (ACI, 2011). En esta última aplicación, las plantas que proporcionan fibras celulósicas han recuperado gradualmente su valor perdido debido a la aparición de petroquímica (C. Cardona & Sarache, 2014).

Por otra parte, debe considerarse que una vez que se ha utilizado la planta, se generan una serie de residuos, que, aunque son en su mayoría biodegradables, provocan contaminación y producen efectos perjudiciales para el medio ambiente. Además, la producción agroindustrial maximiza la productividad de la planta, pero al mismo tiempo genera una mayor cantidad de residuos, que agudiza el problema cuando se disponen de manera incontrolada. Es por ello que la reducción de residuos, el aumento de la reutilización, el reciclaje y el uso de materiales inocuos alternativos al medio ambiente, permite maximizar el uso eficiente de los recursos (CEE, 2003).

En este contexto, no sólo hay que pensar qué usos darle a la planta, sino también a los residuos, especialmente cuando se producen en grandes volúmenes. La biomasa residual

del proceso agroindustrial es una fuente altamente contaminante, debido a que su degradación contribuye a la producción de gases de efecto invernadero, contaminación del aire, en el caso de estar dispuesto a cielo abierto, ocupa terrenos agrícolas y cuando se deposita en vertederos, degrada tanto el suelo como las fuentes hídricas (R. Tolosa, 2005), (Karade, 2010). En este sentido, se hace importante el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías las cuales permitan obtener productos de valor agregado a partir de estos residuos, para lo cual es necesario el estudio de las características de estos residuos y de igual modo el potencial que tienen para su implementación en otros procesos productivos, resulta clave generar propuestas que permitan su uso, implementación e inserción en la cadena productiva, y la utilización de estos residuos como materia prima que conforma un nuevo material de construcción resulta una alternativa viable.

En Colombia, se pueden obtener residuos agroindustriales en grandes volúmenes a partir de diferentes cultivos, como lo son el arroz, el maíz, el banano, el café, la caña de azúcar, la caña de panela, la palma de aceite y el plátano (H. Escalante Hernández, J. Orduz Prada, H. J. Zapata Lesmes, M. C. Cardona Ruiz, 2010). La caña de azúcar provee 280 kg de bagazo por tonelada empleada (C A Cardona, Quintero, & Paz, 2010). El bagazo de caña de azúcar es generado en grandes cantidades en países como Brasil, India, China, Tailandia, Pakistán, México, Colombia, Indonesia, Filipinas y Estados Unidos (World, 2017). Entre 2014 y 2015, la producción mundial de caña de azúcar fue de 175.1 millones de toneladas métricas (Statistics Portal, 2017).

La palma de aceite es la oleaginosa más productiva del planeta; una hectárea sembrada produce entre 6 y 10 veces más aceite que las demás. Colombia es el cuarto productor de aceite de palma en el mundo aportando del orden del 2% y el primero en América latina. En Colombia se contaba en 2015 con 465,985 de hectáreas sembradas en 124 municipios de 20 departamentos, entre los que se encuentran Antioquia, Atlántico, Bolívar, Cesar, Sucre, Chocó, Córdoba, La Guajira, Magdalena, Caldas, Cundinamarca, Santander, Norte de Santander, Caquetá, Cauca, Nariño, Arauca, Casanare, Meta y Vichada. En 2010 habían 64 plantas instaladas para beneficio del fruto (H. Escalante Hernández, J. Orduz Prada, H. J. Zapata Lesmes, M. C. Cardona Ruiz, 2010). A partir de la palma de aceite se extraen diversos productos como aceites comestibles, alimentos concentrados para animales, cosméticos, pintura, jabones, detergentes, tintas para impresión, velas, biocombustibles y otros productos derivados de la biomasa y productos de oleoquímica (Fedepalma, 2016).

La cascarilla de arroz es un cultivo que se encuentra en auge dada su alta aceptación y demanda. Entre los usos que le dan a la cascarilla de arroz en la industria se encuentra su empleo para cama en las avícolas, pesebreras, para flores, alimentos concentrados para animales y productores de compostaje, principalmente. Otro uso que se encuentra en proceso a nivel industrial es su empleo como materia prima para la obtención de etanol. Actualmente en Colombia se presenta una producción de 700,000 toneladas de cascarilla anuales, la cual es obtenida a partir de molinos ubicados en departamentos como Tolima, Huila, Meta y Casanare (Alienergy, 2010).

En las figuras 1.6 y 1.7, se muestra el área cultivada en Colombia y la producción de los cultivos de caña y palma de aceite, en el periodo comprendido entre 2007 y 2015. Para el caso del arroz, los datos se referencian hasta 2014, debido a la estadística encontrada. Para la caña, estos datos dan cuenta de caña de azúcar y panelera, en el caso del arroz, la cantidad indicada está conformada por arroz mecanizado, de riego y manual. Los datos son los oficialmente reportados por el Ministerio de Agricultura (Minagricultura, 2017).

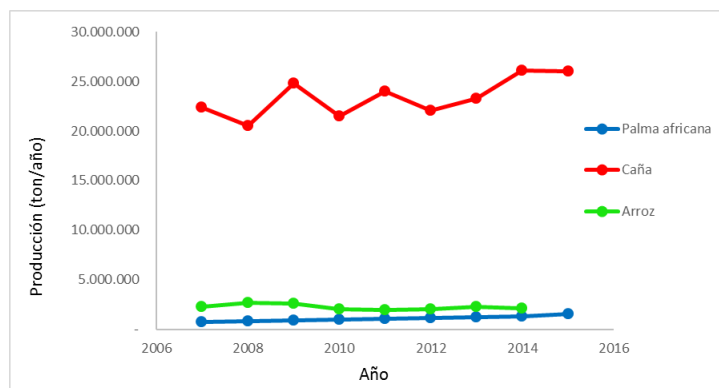
**Figura 1.6** Área sembrada en Colombia de caña, palma de aceite y de arroz

(Minagricultura, 2017).



**Figura 1.7** Producción de caña, palma de aceite y arroz en Colombia

(MinAgricultura, 2017).





## **1.4 Fibras**

Las fibras son elementos uni-direccionados que pueden ser de origen natural o sintético. Una característica importante de estos materiales es el valor elevado que tienen en su relación de aspecto, el cual enlaza la longitud y el diámetro de la misma. Estos materiales a su vez se pueden clasificar por su origen, siendo de origen animal, mineral o vegetal. Por el lugar en el que se encuentran ubicadas en la planta: semillas, tallo, hojas, frutos y raíces (Simbaña A 2011) (O 2012)

El ser humano y las fibras han estado en compañía desde la prehistoria. Evidencias arqueológicas de 9.000 años de antigüedad revelan el uso de fibras de lino en productos textiles. Desde esta época, el área textil siempre ha centrado su atención en aspectos como la apariencia, el rendimiento físico y la estética, pero con un escaso interés en las consideraciones mecánicas, puesto que esta área (tanto industrial como artesanal) no requería tal profundización en el conocimiento de este aspecto (Leaderman, 1941).

De igual manera, muchas otras civilizaciones utilizaron las fibras para mejorar las propiedades de otros materiales para su uso específico. El área de la construcción fue la primera en tomar en cuenta estas consideraciones mecánicas de las fibras y comprender el uso de éstas como elementos de refuerzo en una matriz, introduciéndolas en materiales frágiles haciéndolos más dúctiles. Esto se evidenció en la construcción de muros de arcilla reforzada con fibras para disminuir la figuración y el desmoronamientos, demostrando un buen comportamiento a nivel micro-estructural (Gatenholm, 1997).

Las fibras naturales también se han utilizado para la fabricación de productos unidireccionales como cables o cuerdas, los primeros usos se conocieron en Inglaterra en zonas rivereñas en la construcción de puentes suspendidos sobre los ríos para uso peatonal, también se utilizaron como cuerdas y aparejos para los buques en los puertos.

En 1663 Samuel Pepys realizó los primeros ensayos experimentales para comparar la fibra de cáñamo y un nuevo tipo de fibra hindú, que probablemente era de sisal, además de los ensayos de tracción directa, Pepys observó la rápida degradación de las cuerdas al estar expuestas a la intemperie y experimentó el tratamiento de estas impregnándolas con alquitrán (Pepys & Le Gallienne, 1920).

En 1930 se dan los primeros intentos en la utilización de compuestos con fibras para aplicaciones estructurales, pero aun con poca conciencia y estudio de las propiedades de los materiales basados en polímeros y fibras naturales. La aeronáutica también influyó en el desarrollo de materiales compuestos con fibras, se realizaron pruebas en alas delta compuestas de una matriz de resina reforzada con fibras de lino, asbesto y vidrio. Se demostró la competitividad del ala fibro-reforzada comparada con otra hecha de una aleación metálica, particularmente en aspectos micro-estructurales y mejora de la rigidez por medio de una adecuada orientación de las fibras en la matriz de acuerdo con direcciones de los esfuerzos (K. Friedrich Z. Lu A.M. Hager, 1995).

En los años 50's el esfuerzo investigativo continuó con el estudio de la fuerza y rigidez de las fibras ya existentes y en la búsqueda de nuevas fibras, así se desarrolló la fibra de vidrio de alta resistencia, de carbono y de grafito. En la década de los 60's las actividades de

investigación se centran en las fibras sintéticas, y el desarrollo de fibras naturales pierde interés debido a la gran variabilidad de sus propiedades que se traduce en características poco uniformes tales como el tipo de planta, las condiciones de crecimiento, el clima, la manipulación de pos-cosecha, entre otros (Concrete & American Concrete Institute, 1974).

Posteriormente, el asbesto comenzó a ser implementado en muchos lugares del mundo. La industria de la construcción comenzó a utilizar a gran escala fibras de asbesto para el reforzamiento del cemento como material compuesto. Sin embargo, estas fibras minerales fueron objeto de estudio encontrando que eran perjudiciales para la salud de las personas que estuvieran en contacto con estos materiales. Debido a esto, los investigadores en construcción emprendieron nuevamente una búsqueda por materiales que puedan reemplazar las fibras de asbestos, hallando diferentes alternativas viables para su uso (Dodson, Atkinson, & Levin, 2003).

En la actualidad se ha renovado el interés en el uso de fibras naturales en materiales compuestos, tanto por el aspecto social en cuanto a la preocupación por la naturaleza y el medio ambiente, como por el avance científico y tecnológico en cuanto a la mejora de las propiedades físico-químicas y mecánicas de las fibras, desarrollando fibras de alta resistencia introducidas en matrices (poco dúctiles). El avance de las fibras naturales, depende de la investigación para adquirir un mayor conocimiento de su estructura interna, para crear materiales compuestos, estructuralmente integrales, innovadores y para el desarrollo de futuros materiales avanzados a partir de fibras naturales (K. Srinivas, 2017).

### **1.4.1 Fibras vegetales**

Las fibras naturales son materiales lignocelulósicos que se encuentran distribuidos en todo el planeta en forma de árboles, arbustos y plantas en general. Las fibras de origen vegetal están conformadas esencialmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. En menor medida se encuentran compuestos de bajo peso molecular solubles en agua, proteínas y sales minerales (Sjöström, 2013). Estas proporciones varían según la especie y su lugar de procedencia, por lo que las propiedades y características de las fibras no son homogéneas (Betancourt, Gañan, Jiménez, & Cruz, 2009).

Las fibras de origen vegetal son paquetes de células vegetales de paredes gruesas y alargadas, estas fibras son agrupaciones de microfibrillas adheridas a una matriz de hemicelulosa-lignina. Las fibras vegetales comprenden diversas microestructuras organizadas jerárquicamente que se disponen en tubos microscópicos concéntricos alrededor del lumen central (Brett & Waldron, 1996).

La celulosa es un polisacárido lineal compuesto por moléculas de glucosa unidos por enlaces  $\beta$ -1,4. La configuración  $\beta$  permite que la celulosa forme cadenas muy largas. Las fibrillas están compuestas por cadenas paralelas que interactúan entre sí por medio de puentes de hidrógeno. La diferencia entre los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$  está en la configuración que le dan al polímero. Mientras el enlace  $\alpha$  forma una hélice abierta, útil para formar depósitos de azúcar accesibles, el enlace  $\beta$  es óptimo para la construcción de fibras que tienen alta resistencia a la tracción. Por esta misma configuración, estas cadenas tienen propiedades hidrofóbicas debido a sus múltiples puentes de hidrogeno. La celulosa es un polisacárido

estructural en las plantas ya que forma parte de los tejidos de sostén. La pared de una célula vegetal joven contiene aproximadamente un 40% de celulosa; la madera un 50%, mientras que el ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje mayor al 90% (C. Cardona & Sarache, 2014) (Candido. R.G., Godoy, G.G., Gonçalves, 2012) (Habibi, Lucia, & Rojas, 2010).

La hemicelulosa es un polisacárido heterogéneo, constituido por diferentes unidades de monosacáridos incluyendo pentosas, xilosas, arabinosas y hexosas entrelazadas entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas. La hemicelulosa es hidrofílica, soluble en medio alcalino e hidrolizable en soluciones ácidas (John & Anandjiwala, 2008).

La lignina aporta rigidez a las plantas, forma una matriz amorfa en la pared vegetal, se trata de un polímero amorfo hidrofóbico y termoplástico, no hidrolizable por los ácidos pero soluble en alcalinos calientes, se oxida fácilmente (Saheb & Jog, 1999).

#### **1.4.2 Características de las fibras para su empleo como materia prima reforzante de matrices cementicias**

El estudio de fibras naturales cobra valor cuando se habla de sostenibilidad, materias primas renovables, biodegradabilidad y reciclabilidad. En el siglo pasado se cuestionó su uso debido a la variabilidad en las características, que dependen del tipo de planta, condiciones de crecimiento, clima y manejo después de la cosecha, no obstante, los resultados de su implementación como refuerzos en matrices mostraron parámetros

relevantes para el desempeño del material compuesto. Se determinó además que aspectos microestructurales, como la orientación de las fibras en cuanto a la dirección de las cargas, contribuían a lograr una mejor rigidez y resistencia del material compuesto. No obstante la falta de uniformidad sigue siendo un inconveniente palpable, características como la composición química, cristalinidad, propiedades de la superficie, diámetro, forma de la sección transversal, longitud, resistencia y rigidez determinan diferentes comportamientos, lo que afecta directamente la reproducibilidad del composito y la producción de estos materiales a un nivel industrial, donde se buscan altos niveles de estandarización (Lilholt & Lawther, 2000).

Para tener claridad acerca de lo que se habla cuando se emplea el término fibra, se debe tener presente que al ASTM la define como toda partícula cuya sección transversal es inferior a  $0,05 \text{ mm}^2$ , cuyo diámetro es menor de  $250 \mu\text{m}$  y su relación Longitud/Diámetro superior a 10, sin embargo en el caso de materiales compuestos aplicados en el sector de la construcción se emplean fibras con diámetro de hasta 1 mm y longitudes variables hasta 75 mm (ACI, 2001), no obstante, las fibras presentan mejor comportamiento tensional a medida que poseen menor diámetro.

El empleo de fibras como elemento de refuerzo de matrices es tan antiguo como la propia humanidad, al respecto, se tienen antecedentes de su uso en construcciones que datan de miles de años atrás (Brandt, 2008), asimismo, su uso se ha extendido por todo el mundo, y las han empleado desde culturas con bajo desarrollo técnico y tecnológico hasta culturas con alto nivel de desarrollo en este campo. Igualmente, su aplicación en construcción es

creciente y se puede observar en construcciones que van desde baja hasta alta tecnología y en elementos constructivos que brindan su aporte en construcciones sencillas y básicas hasta aquellas de alta complejidad.

En la actualidad las fibras son una materia prima fundamental en la formulación de materiales compuestos y al interior de una matriz pueden llegar a cumplir un papel de refuerzo primario o secundario. Igualmente, y en conjunto con la matriz, pueden admitir grandes o pequeños esfuerzos de flexo tracción, lo que les da la facultad de un uso versátil que las configura como esenciales en la producción de nuevos materiales. En la tabla 1.1 se muestran algunas fibras usadas como refuerzo de concretos hidráulicos, allí se pueden observar las propiedades mecánicas más relevantes tanto de fibras sintéticas y naturales (ACI, 2010).

**Tabla 1.1** *Propiedades mecánicas de fibras usualmente empleadas como refuerzo de concreto*

(Tomado de (ACI, 2010)).

Type of fiber	Equivalent diameter, mm	Specific gravity, kg/m <sup>3</sup>	Tensile strength, MPa	Young's modulus, GPa	Ultimate elongation, %
Acrylic	0.02 to 0.35	1100	200 to 400	2	1.1
Asbestos	0.0015 to 0.02	3200	600 to 1000	83 to 138	1.0 to 2.0
Cotton	0.2 to 0.6	1500	400 to 700	4.8	3.0 to 10.0
Glass	0.005 to 0.15	2500	1000 to 2600	70 to 80	1.5 to 3.5
Graphite	0.008 to 0.009	1900	1000 to 2600	230 to 415	0.5 to 1.0
Aramid	0.010	1450	3500 to 3600	65 to 133	2.1 to 4.0
Nylon	0.02 to 0.40	1100	760 to 820	4.1	16 to 20
Polyester	0.02 to 0.40	1400	720 to 860	8.3	11 to 13
Polypropylene (PP)	0.02 to 1.00	900 to 950	200 to 760	3.5 to 15	5.0 to 25.0
Polyvinyl alcohol (PVA)	0.027 to 0.66	1300	900 to 1600	23 to 40	7 to 8
Carbon (standard)	—	1400	4000	230 to 240	1.4 to 1.8
Rayon	0.02 to 0.38	1500	400 to 600	6.9	10 to 25
Basalt	0.0106	2593	990	7.6	2.56
Polyethylene	0.025 to 1.0	960	200 to 300	5.0	3.0
Sisal	0.08 to 0.3	760 to 1100	228 to 800	11 to 27	2.1 to 4.2
Coconut	0.11 to 0.53	680 to 1020	108 to 250	2.5 to 4.5	14 to 41
Jute	0.1 to 0.2	1030	250 to 350	26 to 32	1.5 to 1.9
Steel	0.15 to 1.00	7840	345 to 3000	200	4 to 10

### **1.4.3 Durabilidad de materiales compuestos reforzados con fibras naturales**

Cuando se pretende generar materiales compuestos en los que se utilizan las fibras naturales, el aspecto crucial de su desempeño se asocia a la adhesión interfacial entre fibra y matriz, esto depende de la compatibilidad entre ellas, que se ve seriamente afectada cuando la matriz es hidrofóbica mientras que las fibras naturales son de carácter hidrofílico (C. Cardona & Sarache, 2014), además, por su capacidad higroscópica presentan un bajo nivel de adhesión a la matriz (ACI, 2001).

Otros aspectos que deben tenerse en cuenta son la degradación de la fibra por la acción microbiana y microorganismos, el ataque químico que puede sufrir debido a la naturaleza química de la matriz, lo que resulta en parámetros complejos a controlar cuando se mezcla con matrices de cemento hidráulico debido a su naturaleza alcalina que proporciona una degradación acelerada de las fibras. El otro aspecto a considerar es que la fibra tiene baja capacidad para soportar altas temperaturas, atributo que se dejaría enteramente a la matriz (Ibid.).

En este contexto, la fibra natural tiene una aplicación limitada, por lo que se deben buscar tratamientos que modifiquen la superficie, protegiéndola del entorno local altamente alcalino, lo que implica un costo adicional (Omar Faruka, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink, 2012) (Bledzki & Gassan, 1999). De esta manera, la literatura presenta varias técnicas para mejorar las propiedades de las fibras, entre ellas:



### **Tratamientos Físicos**

Su objetivo es la modificación de las propiedades estructurales y superficiales, pero sin afectar a la composición química de las fibras, logrando una mejor unión mecánica en la interfase fibra-matriz. Por ejemplo, las descargas eléctricas (descarga de Corona) activaron la oxidación de la superficie y modificaron la energía superficial (Ibid). El uso del plasma, puede lograr resultados similares (Kalia, Kaith, & Kaur, 2009), además, dependiendo del tipo de gas utilizado, puede lograr diferentes tipos de modificaciones tales como creaciones de radicales libres y grupos reactivos sobre la superficie de la fibra (Ibid). Existen otros tratamientos físicos que pueden utilizarse como estiramiento, diferentes técnicas de tratamientos térmicos e híbridos (Omar Faruka, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink, 2012) (Anne Belinda Thomsena, Anders Thygesen, Vibeke Bohn, Kristina Vad Nielsen, Bodil Pallesen, 2006).

### **Tratamientos Químicos**

Con su empleo se busca compatibilizar la fibra con la matriz, modificando químicamente su superficie y en algunos casos introduciendo una tercera especie con propiedades intermedias que funciona como un puente para el enlace interfacial entre la fibra y la matriz. Se pueden encontrar los siguientes tratamientos:

### **A base de silano**

Quien como agente adhesivo puede contribuir a las propiedades hidrofílicas de la interfaz de epóxicos y uretanos, debido a que en presencia de agua forma silanol, compuesto que restringe la capacidad higroscópica de la fibra y como tal la protege de la degradación (Omar Faruka, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink, 2012) (Kestur, 2010).

### **Tratamiento alcalino (mercerización)**

Este tratamiento elimina elementos como lignina, cera y aceites, de la superficie externa de la pared celular. Otro efecto es el aumento de la rugosidad de la fibra debido a la ruptura de los enlaces de hidrógeno de la estructura. Una de las soluciones más empleadas es el uso de hidróxido de sodio (I. Van de Weyenberg, T. Chi Truong, B. Vangrimde, 2006) (Edeerozey, Akil, Azhar, & Ariffin, 2007) (V.G. Geethamma, K.Thomas Mathew, R. Lakshminarayanan, 1998) (Geethamma, Kalaprasad, Groeninckx, & Thomas, 2005).

### **Acetilación**

El objetivo principal es cubrir la superficie de la fibra con grupos OH que son responsables de las características hidrofílicas de la fibra (Bessadok, Marais, Roudesli, Lixon, & Métayer, 2008); (Maria De Rosa et al., 2010).

### **Acoplamiento maleado**

Se utiliza en compuestos de base petroquímica, ya que no solo se modifica la superficie de la fibra sino que también hay una modificación de la matriz polimérica que permite una mejor adhesión.

Además de los tratamientos mencionados, existen otros como: tratamiento enzimático, cambio de la tensión de la superficie, impregnación de fibras. Acoplamiento químico, en el que se encuentran procesos como la copolimerización por injerto, compuestos que contienen grupos metanol, tratamiento con isocianatos, agentes de acoplamiento (Rao K. Rao KM, 2007), Benzoilación, que se hace tratando la fibra con cloruro de benzoilo. exposición a radiación ultravioleta (M. Mizanur Rahman, 2007), compuestos que contienen estirenos (Bessadok et. al, 2008). el tratamiento con diisocianatos (Geethamma et al., 2005), (Sreekala & Thomas, 2003), (George et al., 2012), (Bessadok et. al, 2008), con cloruro de benzoilo (Annie Paul et. al, 2008). Tratamiento con permanganato de potasio, inmersión en lechada de cal, en silicato de sodio e impregnación de parafina.

Como se puede observar, hay muchas posibilidades de tratamiento, cada uno aplicable a una exigencia particular y al comportamiento que debe tener la fibra cuando entra a unirse con la matriz. Lo que se busca es que la fibra interactúe con la matriz de tal forma que no se degrade, permanezca estable y logre un óptimo nivel de adherencia, se pretende que el material compuesto alcance un alto nivel de desempeño, aumentando su durabilidad. Otro aspecto a evaluar es el costo, el cual debe analizarse a escala industrial, aspecto que seguramente limitará el tratamiento a elegir.

#### **1.4.4 Matrices cementicias reforzadas con fibras**

Al considerar el uso de fibras como elemento de refuerzo en matrices basadas en cemento hidráulico, la alcalinidad de la matriz se convierte en un obstáculo significativo porque esta condición acelera la degradación de las fibras (Borrás, Junior, Arjona, & Ramírez, 2016), (Agopyan, Savastano, John, & Cincotto, 2005), que esencialmente se debe a que la hidrólisis alcalina de las moléculas de celulosa causa la degradación de las cadenas y también porque presenta la disolución de lignina y celulosa que rompe los enlaces a nivel celular.

Otro aspecto a considerar es la dosificación de la matriz compuesta y de la fibra, que resulta más compleja en las fibras no tratadas en la medida en que la glucosa presente en la fibra actúa como retardante, influyendo en la mezcla de concreto o mortero (ACI, 2001).

El empleo de fibras naturales dentro de la matriz de cemento hidráulico busca establecer un efecto de puente que absorbe tensiones a las que está sometida la matriz, este efecto se conoce como "puenteo" (Marshall, Cox, & Evans, 1985), y se prueba en concretos jóvenes que son susceptibles a la retracción hidráulica, a la rápida evaporación del agua superficial exudada y al calor de hidratación. En cuanto a la primera acción, ésta se presenta por la reducción de volumen que experimenta el concreto una vez que se ha endurecido, y se debe al cambio de estado de la matriz, pasando de una condición plástica a un estado endurecido, en este proceso se produce el consumo o la exudación del agua de la mezcla, generando tensiones dentro de la matriz, y a menos que se les dé el tratamiento apropiado dará lugar a fisuras que conducen a la reducción de la vida útil del elemento.

La segunda acción se presenta cuando el curado no es suficiente o cuando el clima en el que se funde el elemento constructivo promueve la desecación de la superficie. Esta condición ocurre principalmente en climas secos con baja humedad relativa o bajo régimen de lluvia, o lugares donde la acción del viento es tal que se seca afuera.

En las condiciones anteriores se manifiesta un fenómeno conocido como retracción plástica, que se genera por una diferencia de tensiones a nivel superficial, lo que afecta significativamente al material. El concreto tiene una alta capacidad para soportar el esfuerzo de compresión, pero es débil cuando se somete a tracción, lo que ocurre precisamente cuando el agua se evapora.

La tercera acción es en sí misma, una matriz característica innata de cemento hidráulico o cemento celulósico, se presenta en los primeros años de vida y es consecuencia del comportamiento exotérmico de la reacción química, al iniciar el proceso de hidratación del silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), componentes del cemento. Este aumento se incrementa a medida que el cemento empleado para generar el material compuesto tiene un tamaño de grano más fino, alcanzando una mayor superficie específica. Ahora, con respecto al uso de fibra como refuerzos de este tipo de matrices, hay que considerar otros aspectos: La cantidad de fibras incluidas en la matriz, que rara vez supera el 5% del volumen total, o en una cantidad de peso que es entre el 2% y el 12%, lo que es muy variable según lo informado por varios autores (C. Cardona & Sarache, 2014). La razón es que el concreto también contiene agregados gruesos y finos que no permiten la introducción de fibras a gran escala, debido a la técnica de producción de concreto en sí, lo

que resulta en un agrupamiento de fibras que debe evitarse y que ocurre más comúnmente si se utilizan fibras largas o en una gran proporción. Además, la trabajabilidad del material compuesto se ve comprometida debida al aumento de la superficie y absorción del agua, en el caso de fibras naturales no tratadas, los recubrimientos inhiben esta condición.

Además, si el concreto presenta agrietamiento por acciones internas o externas, facilita la penetración de agua y otros agentes, dando lugar a un sin fin de patologías que eventualmente terminan en la corrosión del acero de refuerzo, lo que disminuye la durabilidad y el ciclo de vida útil del material.

Al mismo tiempo, esta entrada de agua afecta a las fibras y, junto con el entorno alcalino del concreto, se convierte en un factor desencadenante que debilita el elemento constructivo y acelera su proceso de degradación, por lo que es importante el empleo de tratamientos para proteger las fibras y también el uso de adiciones para ayudar a mitigar el problema (Fernando Pacheco-Torgal, 2011), (Coutts, 2005), (Savastano, John, Agopyan, & Ferreira, 2002), (Juárez, Durán, Valdez, & Fajardo, 2007).

## **1.5 Adiciones**

El uso de cenizas de algunas biomasas vegetales como materia prima para la generación de nuevos materiales de construcción o la mejora de los existentes se ha extendido por todo el mundo, debido a que su uso mitiga los daños medioambientales causados por la propia biomasa o las propias cenizas cuando éstos se disponen indebidamente, (Yong et. al. 2016)

y porque mejoran las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la compresión y la durabilidad de la matriz cementicia (Sandhu & Siddique, 2017).

La calcinación de biomasa ofrece como valor añadido a la generación de energía, su alta reducción de volumen. La combustión genera dos tipos de cenizas, las volantes y de fondo caldera. Cabe señalar que la ASTM C-618 enmarcó la ceniza volante como la procedente de la combustión del carbón, no incluye incineración de residuos municipales o industriales (ASTM C618 - 08a, s. f.), además, no considera otras biomásas. Esta es la razón por la que esta definición ha sido revalorizada por varios autores en el entendimiento de que la ceniza de grano fino o ceniza volante no necesariamente se circunscribe a la calcinación del carbón (Vilches, Leiva, Vale, & Fernandez-Pereira, 2005), (Stefano Maschio, Gabriele Tonello, Luciano Piani, 2011), y este tipo de ceniza es producida por diferentes tipos de biomasa, por lo tanto, la denominación dada al término debe ser más extensa.

Por otra parte, se ha hablado del término "adición", que se aplica a los materiales puzolánicos que se utilizan como materia prima agregada a la matriz, con el objetivo de mejorarla. Una puzolana, según se define por la ASTM-618, es un material silíceo o alumino-silíceo que por sí mismo posee poco o ningún valor cementante, pero cuando está finamente dividido, en contacto con el cemento y en presencia de agua, reacciona químicamente con hidróxido de calcio a temperatura ambiente formando compuestos con propiedades cementantes (Idalberto Águila, 2008). De manera similar, una adición puede ser activa si tiene capacidad puzolánica. Si no tiene, actúa como relleno dentro de la matriz.

### **1.5.1 Características de las cenizas para ser empleadas como adiciones activas en matrices de cemento hidráulico**

Para que una ceniza sea altamente reactiva se requiere que la biomasa sea transformada y optimizada de una manera apropiada con el fin de realizar una función de activación dentro de la matriz, esta connotación le permite actuar como una adición. La ceniza debe tener las siguientes características:

1. Las cantidades de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  deben superar el 60% de los óxidos totales. Además, el diagrama ternario de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) - alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), permite colocar la adición sobre la base del contenido de estos compuestos y proporcionar la aptitud puzolánica que la ceniza debe tener. Además, cabe destacar que la ceniza es más atractiva si el contenido de sílice es mayor (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a).
2. Alta área superficial específica, es decir una finura muy alta, y el tamaño de grano esté por debajo del tamaño del grano de cemento. Este parámetro ha hecho que la ceniza volante sea más activa que la ceniza de fondo de caldera. También es muy importante que la ceniza tenga una distribución de partículas de tamaño uniforme (Vassilev et. al, 2013a).
3. Cantidades limitadas de algunos óxidos, que pueden afectar al material final por fenómeno asociado a expansión, reacción de álcali-agregado, resistencia a sulfatos y cloruros. Entre ellos están  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  (Taylor, 1997).

En algunos casos, estos óxidos están presentes en cantidades considerables en la ceniza resultante de la calcinación de la biomasa vegetal, que generalmente puede atribuirse a la



condición del suelo de donde proviene la biomasa, como es el caso de la palma de aceite, para la cual algunos estudios informan cantidades significativas de  $K_2O$ , sin embargo, cuando se analiza la durabilidad con su inclusión en matrices de cemento hidráulico, no se informa de una afectación significativa (P. Chindaprasirt, S. Rukzon, 2008), (Evi Aprianti et. al, 2015).

4. Pérdidas de ignición limitadas o baja cantidad de carbono no quemado. De nuevo, las cenizas volantes resultan más adecuadas que las cenizas de fondo de caldera, esto se debe esencialmente a que las pérdidas por ignición de las cenizas inferiores de la caldera son más altas, y los no quemados producidos modifican la adherencia de la pasta a los agregados y disminuyen la durabilidad del material.

5. Posea una estructura amorfa, que puede conseguirse si el material calcinado no permite reordenar la estructura cristalina, evitando la formación de formas cristalinas de algunos óxidos asociados a las cenizas (Schaffer & González Pozo, 2000). Asimismo, en el caso de la biomasa vegetal, la estructura amorfa se obtiene cuando la temperatura de combustión se mantiene entre  $400^{\circ}C$  y  $800^{\circ}C$  (C. Cardona & Sarache, 2014).

De esta manera, los estudios realizados por Solarte et al sobre las cenizas de cáscara de arroz empleadas como adición de concretos demostraron que para las edades iniciales es más representativo el efecto de los tamaños de grano que la estructura amorfa propia, ya que los tamaños finos contribuyen más fuertemente al logro de mayores resistencias (Solarte, Ospina, Aperador, & Mejia, 2007), una consideración interesante porque se espera que un grado bajo de cristalinidad sea el que maneje la reacción dinámica del material

compuesto en edades tempranas, en este sentido y como se describe por Tobón et. al , una adición fina acelera el proceso de hidratación del cemento y la formación de silicatos de calcio hidratados, lo que ayuda a aumentar rápidamente la ganancia de resistencia a la compresión (Jeng YwanShih, Ta Peng Chang, 2006), (Iván Tobón et al., 2007). Vale la pena subrayar que este comportamiento fue estudiado en nanoadiciones de humo de sílice (Jeng YwanShih, Ta Peng Chang, 2006), (C. Cardona & Sarache, 2014) y en ceniza de palma de aceite (Zeyad, Megat Johari, Tayeh, & Yusuf, 2017), que están de acuerdo en las nanoadiciones de alta puzolanidad, pero divergen en el momento en que estas promueven la ganancia de resistencia, como en la cantidad óptima que debe emplearse cuando se incluye como parte de un material compuesto basado en matriz de cemento hidráulico.

Por otro lado, un tamaño de grano realmente pequeño, ayuda a sellar los poros del material compuesto, contribuye a su mejora de la durabilidad, y promueve la reacción del cemento. Sin embargo presenta el inconveniente de la disminución de la trabajabilidad del material, lo que requeriría el uso de aditivos superplastificantes (C. Cardona & Sarache, 2014), implicaciones que deberían ser estudiadas con respecto al análisis del ajuste de la fórmula de trabajo, de cómo serían las interacciones con otras materias primas, su efecto sobre las propiedades compuestas y cómo se afecta el costo del material.

Otro factor que debe considerarse es el aumento de calor de hidratación y su relación con el tamaño de grano (Iván Tobón et al., 2007). Varios autores consideran que el calor de hidratación está directamente relacionado con la actividad puzolánica del compuesto (C. Cardona & Sarache, 2014). Sin embargo, un calor de hidratación elevado favorece la

aparición de agrietamiento en él (Ibid), lo que resulta indeseable porque no sólo afecta a la calidad del elemento construido a partir de la estética por existencia de agrietamiento o microfisuración y que compromete la capacidad mecánica del material compuesto, disminuyendo, la durabilidad y el ciclo de vida útil.

La técnica de calcinación también es un aspecto diferenciador, debe realizarse de forma controlada con el objetivo de eliminar casi por entero la fracción orgánica, con temperaturas superiores a los 650 ° C (Evi Aprianti et. al, 2015), (Chagas et. al, 2009). En este sentido, Hwang y Chandra describen claramente el efecto de la temperatura, la técnica de calcinación y su propio efecto en la biomasa de la cascara de arroz (Hwang & Chandra, 2002). También debe considerarse como un factor que influye en la calidad de la ceniza, el tiempo de residencia en el horno y su enfriamiento rápido o lento.

La ceniza de cáscara de arroz tiene un contenido muy alto de sílica, aspecto ampliamente reportado en la literatura, por tanto, es la biomasa vegetal más competente como adición activa de matrices de cemento hidráulico. Por su parte, la capacidad puzolánica de la ceniza de biomasa de bagazo de caña y de palma africana, es menor. No obstante, se configuran como materias primas aptas y promisorias para adición de concretos. En este sentido, Khankhaje y colaboradores, reportan la composición química de las cenizas de palma aceitera publicada por muchos autores, allí se puede establecer la viabilidad del uso de esta materia prima como adición (Khankhaje et. al, 2016).

Por otra parte, se observa que los óxidos que podrían afectar el desempeño del concreto y su durabilidad, como son  $SO_3$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ , están presentes en la ceniza de biomasa de

palma de aceite y caña, no obstante, las cantidades de  $\text{SO}_3$  y  $\text{MgO}$  se presentan en límites controlables; por su parte la bibliografía reporta cantidades apreciables de  $\text{K}_2\text{O}$ , sin embargo en diversos estudios en los que se ha analizado la durabilidad con su inclusión en matrices cementantes, no reportan afectación significativa (Evi Aprianti et. al, 2015) (P. Chindaprasirt, S. Rukzon, 2008).

### **1.6 Ingeniería de procesos en la industria del concreto**

Para obtención de cenizas, hay dos procesos bien conocidos: Combustión, en los que se presenta una oxidación completa del material en un solo proceso, y gasificación, donde se convierte la energía química intrínseca del carbono contenido en la biomasa lignocelulósica en un gas combustible en dos etapas. Este gas puede ser estandarizado según su calidad y puede llegar a ser más fácil y más versátil de usar que la misma biomasa de la cual proviene. Los procesos de gasificación incluyen procesos tanto bioquímicos como termoquímicos, los antiguos que implican microorganismos a temperatura ambiente bajo condiciones anaerobias, por ejemplo la digestión anaerobia; mientras que el segundo utiliza el aire, el oxígeno o el vapor de agua a temperaturas por encima de los  $800^\circ\text{C}$ .

La síntesis y el diseño de procesos están orientados a las actividades de diseño las cuales se presentan como principal objetivo la identificación de nuevas configuraciones de proceso o diagramas de flujo capaces de producir el producto de interés. Estas actividades forman parte de un campo mucho más amplio conocido como Sistema de Ingeniería de Procesos, que se caracteriza por el análisis de los sistemas productivos en conjunto, el estudio de

cómo los componentes y sus interacciones contribuyen al comportamiento general del sistema (George Stephanopoulos, 2011). Grossmann y Westerberg señalan que el proceso de Ingeniería de sistemas se ocupa de la mejora de los procesos de toma de decisiones para la creación y el funcionamiento de la cadena de suministro de productos químicos enmarcados en el contexto de muchos objetivos en conflicto (Grossmann & Westerberg, 2000).

El diseño de estos procesos, no sólo incluyen la selección de equipos y operaciones, sino también los problemas sociales, económicos y ambientales que pueden afectar al proceso de producción. La síntesis de procesos de diseño conceptual y el diseño resultante a partir del concepto de unidad de operación, permite la descomposición de una red interconectada de equipos complejos y actividades en bloques bien definidos con objetivos específicos y características comunes.

Este concepto fue introducido por A. D. Little en 1915 (Little A, 1933), quien planteó que cualquier proceso químico puede ser representado como una serie de operaciones de unidades individuales, tales como la separación de sólidos, de reacción o de intercambio de calor. En este sistema, la piedra angular para el enfoque de la síntesis del sistema de proceso heurístico, se basa en el conocimiento y experiencia del diseñador para lograr diseños óptimos, el tiempo y los recursos consumidos cuando el problema de síntesis es demasiado grande o presenta una complejidad muy alta. Un método heurístico propuesto por Rudd en 1968, se basa en la descomposición, por lo que un problema de diseño para el

que no existía la tecnología anterior se desglosa en una secuencia de problemas de sub-diseño hasta que se alcanza el nivel de la tecnología disponible (Rudd, 1968).

Así mediante un algoritmo de diseño conceptual, es posible la determinación de las diferentes unidades de procesamiento involucradas en un determinado proceso, de modo tal que se permita el máximo aprovechamiento de la materia prima empleada, al mismo tiempo que se provee el menor impacto ambiental posible. En este sentido, se presentan diferentes conceptos que acuñan el concepto de integración de procesos y aprovechamientos de recursos. Entre estos se puede encontrar el concepto de biorefinería.

Una biorefinería es una red de servicios que integra procesos y equipos de conversión de biomasa para producir biocombustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa. Muchos autores definen la biorefinería como la análoga de las refinерías de petróleo actuales, que producen múltiples combustibles y productos químicos derivados del petróleo (Morais & Bogel-Lukasik, 2013); petróleo (Cherubini & Ulgiati, 2010). Cuando se comparan la biomasa y el petróleo crudo, características como capacidad de renovación, de almacenamiento, de sustitución, la abundancia y el carbono neutral equivalente a cero emisiones, se resaltan, generando notables diferencias entre estas materias primas. Otra diferencia principal aparece en las distribuciones de materia prima y las oportunidades cuando la biomasa se fracciona en una familia de productos con diferente valor añadido al petróleo (Cherubini & Ulgiati, 2010).

Una biorefinería implica la evaluación y el uso de una amplia gama de tecnologías para separar la biomasa en sus componentes principales: Carbohidratos, proteínas, triglicéridos,

etc., que posteriormente se puede transformar en productos de valor añadido. La paleta de productos de una biorefinería no sólo incluye los productos obtenidos en una refinería de petróleo, sino también los productos que no se pueden obtener a partir de petróleo crudo (el mejor ejemplo es los productos alimenticios) petróleo (Cherubini & Ulgiati, 2010).

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (AIE) Bioenergía Tarea 42, una biorefinería es un tratamiento sostenible de la biomasa en un espectro de productos comercializables y energía (Morais & Bogel-Lukasik, 2013), biorefinería se define como procesos que utilizan los recursos de origen biológico, tales como la agricultura o la biomasa forestal para producir energía y una amplia variedad de productos químicos y materiales de origen biológico, similar a las modernas refinerías de petróleo (Cherubini & Ulgiati, 2010), Productos químicos de plataforma industrial tales como ácido acético, combustibles líquidos como el bioetanol y plásticos biodegradables tales como polihidroxicanoatos pueden ser producidos a partir de madera y otra biomasa lignocelulósica. En estas definiciones, es evidente que el número y tipo de productos es una de las características más importantes de la biorefinería.

Lo expuesto anteriormente, abre una discusión en el sentido de si las plantas productoras de bioetanol o biodiesel en casos independientes pueden ser consideradas como biorefinerías. En una definición amplia, las biorefinerías procesan todo tipo de biomasa (todos los residuos orgánicos, cultivos energéticos y biomasa acuática) para obtener numerosos productos (combustibles, productos químicos, energía y calor, materiales y alimentos y piensos). Es importante tener en cuenta que el uso máximo de las materias

primas y producción mínima de residuos (aumentando el número de productos, si es posible) es un tipo de desafío de la sostenibilidad dirigido a cualquier biorefinería. La extracción de los aceites esenciales con rendimientos normalmente alrededor de 1-2% y 98-99% en residuos de biomasa no puede ser considerada como biorefinería si esta biomasa residual no se utiliza como sea posible para obtener otros productos o energía para la demanda.

En general, un enfoque de biorefinería implica procesos de múltiples pasos en el que el primer paso, después de la selección de materias primas, típicamente implica el tratamiento de la biomasa. Este paso se denomina convencionalmente como tratamiento previo. Después de esta etapa, los componentes de la biomasa están sujetos a una combinación de procesos biológicos y/o químicos. Los resultados de este paso (especialidades químicas o azúcares reductores) se pueden convertir en bloques de construcción químicos para usos adicionales de tratamiento.

Dentro de los objetivos de la biorefinería, se encuentra la producción de electricidad, para lo cual puede ser empleado procesos tales como la gasificación, en el cual a partir de un material lignocelulósico es posible obtener principalmente dos productos: gas de síntesis y electricidad. Pero en este proceso se presenta la generación de un residuo como lo es la ceniza. La cual presenta en su composición contenido de óxido de silicio, óxidos de calcio y óxidos de hierro, el cual como se ha mencionado con anterioridad puede ser empleado en la fabricación de concretos para mejorar sus propiedades. De este modo se estaría



brindando un aprovechamiento a un residuo obtenido en los procesos de gasificación.

Mejorando de este modo el impacto ambiental que tienen este tipo de procesos.

Se señala además que el fin de la biorefinería no es obtener cenizas, ellas son un residuo de la implementación agroindustrial en un proceso térmico. Las cenizas son la materia prima

que se espera valorizar en un contexto ajeno y es el de los materiales de construcción.

Condición abordada en la presente tesis de doctorado.

## 1.7 Bibliografía

A. Dávila, J., Rosenberg, M., & A. Cardona, C. (2016). A biorefinery approach for the production of xylitol, ethanol and polyhydroxybutyrate from brewer's spent grain. *AIMS Agriculture and Food*, 1(1), 52-66. <https://doi.org/10.3934/agrfood.2016.1.52>

ACI. (2001). *State-Of-The-Art Report on Fiber Reinforced Concrete ACI 544-2002 | Reinforced Concrete | Concrete*.

ACI. (2010). ACI 544.5R-10 Report on the Physical Properties and Durability of Fiber-Reinforced Concrete Report on the Physical Properties and Durability of Fiber-Reinforced Concrete.

ACI (Ed.). (2011). *ACI 2010* (1.<sup>a</sup> ed.). Zenith Centre.

ACI Committee 201., & American Concrete Institute. (2008). *Guide to durable concrete*. American Concrete Institute.

Agopyan, V., Savastano, H., John, V. M., & Cincotto, M. A. (2005). Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview. *Cement and Concrete Composites*, 27(5), 527-536. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.004>

Akay, G., & Jordan, C. A. (2011). Gasification of fuel cane bagasse in a downdraft gasifier: Influence of lignocellulosic composition and fuel particle size on syngas composition and yield. *Energy and Fuels*, 25(5), 2274-2283. <https://doi.org/10.1021/ef101494w>

Alienergy. (2010). Aprovechamiento Cascarilla de Arroz. Recuperado 5 de febrero de 2017, a partir de [http://www.alienergy.com.co/proyectos\\_3.html](http://www.alienergy.com.co/proyectos_3.html)

Anne Belinda Thomsena, Anders Thygesen, Vibeke Bohn, Kristina Vad Nielsen, Bodil Pallesen, M. S. J. (2006). Effects of chemical–physical pre-treatment processes on hemp

fibras for reinforcement of composites and for textiles. *Industrial Crops and Products*, 24(2), 113-118. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2005.10.003>

Annie Paul, S., Boudenne, A., Ibos, L., Candau, Y., Joseph, K., & Thomas, S. (2008). Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(9), 1582-1588. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.06.004>

Antonio Guoron. (2011). Cultivo de Palma Africana: Descripción Botánica. Recuperado 3 de septiembre de 2017, a partir de <http://cultivodepalmaaficana.blogspot.com.co/2011/11/descripcion-botanica.html>

Aristizábal, V. (2015). *Jet biofuel production from agroindustrial wastes through furfural platform*. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales.

ASTM C618 - 08a. (s. f.). *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*.

Beaudoinc, E. S. . M. J. (2000). Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials: An overview. *Cement and Concrete Research*, 30(12), 1895-1902. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00458-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00458-0)

Bessadok, A., Marais, S., Roudesli, S., Lixon, C., & Métayer, M. (2008). Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(1), 29-45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.09.007>

Betancourt, S., Gañan, P., Jiménez, A., & Cruz, L. J. (2009). Degradación Térmica De Fibras Naturales Procedentes De La Calceta De Plátano ( Estudio Cinetico ). *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 1(1), 215-219.

Bledzki, A., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24(2), 221-274. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5)

Borrás, V. A., Junior, H. S., Arjona, S. D., & Ramírez, A. M. (2016). Compuesto biomasa vegetal cemento, (March 2014).

Brandt, A. M. (2008). Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering. *Composite Structures*, 86(1-3), 3-9. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2008.03.006>

Brett, C. T., & Waldron, K. (1996). *Physiology and biochemistry of plant cell walls*. Chapman & Hall.

Candido, R.G., Godoy, G.G., Gonçalves, A. . (2012). Study of Sugarcane Bagasse Pretreatment with Sulfuric Acid as a Step of Cellulose Obtaining. *International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering*, 6(1), 6-10.

Cardona, C. A., Aristizábal, V., & Solarte Toro, J. C. (2016). Improvement of Palm Oil Production for Food Industry through Biorefinery Concept. En J. C. Taylor (Ed.), *Advances in Chemistry Research. Volume 32*. Nova Science Publishers.

- Cardona, C. A., Quintero, J. A., & Paz, I. C. (2010). Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource technology*, *101*(13), 4754-66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.097>
- Cardona, C., & Sarache, W. (2014). *Green Supply Chains: applications in agroindustries* (1.<sup>a</sup> ed.). Manizales, Caldas: Directorate of Research and Extension, Faculty of Engineering and Architecture.
- CEE. (2003). *Comisión de las Comunidades Europeas. (2003). Hacia una estrategia temática para la prevención y el reciclado de residuos. Cumbre mundial sobre el desarrollo sostenible*. Bryselas, Belgica.
- Chagas, G., Dias, C. R., Filho, T., De, E., Rego, M., & Resumo, F. (2009). Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto, (4), 99-107.
- Chen, M., Zhao, J., & Xia, L. (2009). Comparison of four different chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility. *Biomass and Bioenergy*, *33*(10), 1381-1385. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.05.025>
- Cherubini, F., & Ulgiati, S. (2010). Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study. *Applied Energy*, *87*(1), 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.08.024>
- Concrete, I. S. on F. R., & American Concrete Institute, C. on F. R. C. (1974). *Fiber reinforced concrete : an international symposium*. Detroit, Mich.: American Concrete Institute.

Council, G. and S. T. (s. f.). The gasification industry. Recuperado 1 de agosto de 2017, a partir de <http://www.gasification-syngas.org/resources/the-gasification-industry/>

Coutts, R. S. P. (2005). A review of Australian research into natural fibre cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 27(5), 518-526.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.003>

Do, C. T., Bentz, D. P., & Stutzman, P. E. (2007). Microstructure and Thermal Conductivity of Hydrated Calcium Silicate Board Materials. *Journal of Building Physics*, 31(1), 55-67. <https://doi.org/10.1177/1744259107079020>

Dodson, R. F., Atkinson, M. A. L., & Levin, J. L. (2003). Asbestos fiber length as related to potential pathogenicity: A critical review. *American Journal of Industrial Medicine*, 44(3), 291-297. <https://doi.org/10.1002/ajim.10263>

Edeerozey, A. M. M., Akil, H. M., Azhar, A. B., & Ariffin, M. I. Z. (2007). Chemical modification of kenaf fibers. *Materials Letters*, 61(10), 2023-2025.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.006>

Evi Aprianti, Payam Shafigh, Syamsul Bahri, & Javad Nodeh Farahani. (2015). Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Construction and Building Materials*, 74, 176-187.

<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.010>

Fedepalma. (2016). La Palma de Aceite en Colombia.

Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Moraes, C. A. M., Rocha, T. L. A. C., Brehm, F. A., & Modolo, R. C. E. (2016). Characterization of rice husk ash produced using

different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*, 165, 351-359.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.086>

Fernando Pacheco-Torgal, S. J. (2011). Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. *Construction and Building Materials*, 25(2), 575-581.

<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.07.024>

Fredericci, C., Ett, G., e Silva, G., Neto, J. B. F., Landgraf, F., Indelicato, R. L., & Ribeiro, T. R. (2014). An analysis of Brazilian sugarcane bagasse ash behavior under thermal gasification. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 1(1), 15.

<https://doi.org/10.1186/s40538-014-0015-z>

Gao, T., Shen, L., Shen, M., Liu, L., Chen, F., & Gao, L. (2017). Evolution and projection of CO<sub>2</sub> emissions for China's cement industry from 1980 to 2020. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 522-537. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.006>

Gatenholm, P. (1997). Interfacial adhesion and dispersion in biobased composites. Molecular interactions between cellulose and other polymers. *FROLLINI, E.; LEÃO. AL;*

*MATTOSO, LHC Lignocellulosic Plastics Composites. , 53-59.*

Geethamma, V., Kalaprasad, G., Groeninckx, G., & Thomas, S. (2005). Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. *Composites part a-applied science and manufacturing*, 36(11), 1499-1506.

George, G., Tomlal Jose, E., Jayanarayanan, K., Nagarajan, E. R., Skrifvars, M., & Joseph,

K. (2012). Novel bio-commingled composites based on jute/polypropylene yarns: Effect of chemical treatments on the mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(1), 219-230. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.10.011>

George Stephanopoulos, G. V. R. (2011). Process systems engineering: From Solvay to modern bio- and nanotechnology.: A history of development, successes and prospects for the future. *Chemical Engineering Science*, 66(19), 4272-4306.

<https://doi.org/10.1016/J.CES.2011.05.049>

Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., & Heeres, H. J. (2006). A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(5), 339-349.

<https://doi.org/10.1205/cherd05038>

Grossmann, I. E., & Westerberg, A. W. (2000). Research challenges in process systems engineering. *AIChE Journal*, 46(9), 1700-1703. <https://doi.org/10.1002/aic.690460902>

Guangul, F. M., Sulaiman, S. A., & Ramli, A. (2014). Study of the effects of operating factors on the resulting producer gas of oil palm fronds gasification with a single throat downdraft gasifier. *Renewable Energy*, 72, 271-283.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.07.022>

H. Escalante Hernández, J. Orduz Prada, H. J. Zapata Lesmes, M. C. Cardona Ruiz, and M. D. O. (2010). Atlas potencial energético biomasa residual en Colombia - POTENCIALES | SGIC - FNCER.

Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479-3500.

<https://doi.org/10.1021/cr900339w>



Hooton, R. D., & Bickley, J. A. (2014). Design for durability: The key to improving concrete sustainability. *Construction and Building Materials*, 67(PART C), 422-430.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.016>

Hsieh, G., Ford, S. J., Mason, T. O., & Pederson, L. R. (1996). Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part I — simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements. *Solid State Ionics*, 91(3-4), 191-201. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)83019-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)83019-0)

Hwang, C. L., & Chandra, S. (2002). The use of rice husk ash in concrete. En *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing* (pp. 184-234). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-081551393-3.50007-7>

I. Van de Weyenberg, T. Chi Truong, B. Vangrimde, I. V. (2006). Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1368-1376.

<https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2005.08.016>

IDALBERTO ÁGUILA, M. S. (2008). Evaluación físico química de cenizas de cascarilla de arroz, bagazo de caña y hoja de maíz y su influencia en mezclas de mortero, como materiales puzolánicos / physical chemical evaluation of rice husks, corn leaves and cane bagasse ashes and their potent. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 23(4), 55-66.

Iván Tobón, J., Asociado, P., Cemento, D., De Construcción, M., Jaime, O., Baena, R., ... Bernabeu, P. (2007). Adición De Nanopartículas Al Cemento Portland Portland Cement Blended With Nanoparticles. *Medellín. Julio de*, 277-291.

Jeng YwanShih, Ta Peng Chang, T.-C. H. (2006). Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering: A*, 424(1-2), 266-274. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2006.03.010>

Jensen, J., Morinelly, J., Aglan, A., Mix, A., & Shonnard, D. (2008). Kinetic characterization of biomass dilute sulfuric acid hydrolysis: Mixtures of hardwoods, softwood and switchgrass. *Environmental and energy engineering*, 54(6), 1637-1645. <https://doi.org/10.1002/aic>

Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y., & Li, H. (2017). Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Cement and Concrete Composites*, 83, 146-159. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016>

John, M. J., & Anandjiwala, R. D. (2008). Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 29(2), 187-207. <https://doi.org/10.1002/pc.20461>

Jonscher, A. K., & K., A. (1999). Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(14), R57-R70. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>

Juárez, C., Durán, A., Valdez, P., & Fajardo, G. (2007). Performance of “Agave lecheguilla” natural fiber in portland cement composites exposed to severe environment conditions. *Building and Environment*, 42(3), 1151-1157. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.12.005>

Juenger, M. C. G., & Siddique, R. (2015). Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*, 78, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018>

Juenger, M., Provis, J. L., Elsen, J., Matthes, W., Hooton, R. D., Duchesne, J., ... Belie, N. D. (2012). Supplementary Cementitious Materials for Concrete: Characterization Needs. *MRS Proceedings*, 1488. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1536>

K. Friedrich Z. Lu A.M. Hager. (1995). Recent advances in polymer composites' tribology. *Wear*, 190(2), 139-144. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(96\)80012-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(96)80012-3)

K. Srinivas, A. L. N. and M. V. A. R. B. (2017). A Review on Chemical and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites. *International journal of perforability engineering*, 13, 189-200. <https://doi.org/DOI: 10.23940/ijpe.17.02.p8.189200>

Kabir, S. M. A., Alengaram, U. J., Jumaat, M. Z., Yusoff, S., Sharmin, A., & Bashar, I. I. (2017). Performance evaluation and some durability characteristics of environmental friendly palm oil clinker based geopolymer concrete. *Journal of Cleaner Production*, 161, 477-492. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.002>

Kalia, S., Kaith, B. S., & Kaur, I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. *Polymer Engineering & Science*, 49(7), 1253-1272. <https://doi.org/10.1002/pen.21328>

Karade, S. R. (2010). Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes. *Construction and Building Materials*, 24(8), 1323-1330. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.003>

Kestur, G. S. (2010). Biodegradable polymer composites based on Brazilian lignocellulosic. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 15(2), 88-95. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762010000200001>

- Konda, R. ., Sulaiman, S. ., & Ariwahjoedi, B. (2012). Syngas Production from Gasification of Oil Palm Fronds wit an Updraft Gasifier. *Journal of Applied Sciences*, 12(24), 2555-2561. <https://doi.org/10.1063/1.4704311>
- Leaderman, H. (1941). Textile Materials and the Time Factor. *Textile Research*, 11(4), 171-193. <https://doi.org/10.1177/004051754101100401>
- Lilholt, H., & Lawther, J. M. (2000). Natural Organic Fibers. En *Comprehensive Composite Materials* (pp. 303-325). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00048-6>
- Lin, K. S., Wang, H. P., Lin, C.-J., & Juch, C.-I. (1998). A process development for gasification of rice husk. *Fuel Processing Technology*, 55(3), 185-192. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(98\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(98)00049-6)
- Liu, M. Y. J., Alengaram, U. J., Santhanam, M., Jumaat, M. Z., & Mo, K. H. (2016). Microstructural investigations of palm oil fuel ash and fly ash based binders in lightweight aggregate foamed geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 120, 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.076>
- Lura, P. (2003). Autogenous deformation and Internal Curing of Concrete. *Technische Universiteit Delft*, 208.
- M. Mizanur Rahman, M. A. K. (2007). Surface treatment of coir (*Cocos nucifera*) fibers and its influence on the fibers' physico-mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 67(11-12), 2369-2376. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2007.01.009>

- Macdonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1376-1388.  
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2005.02.107>
- Macdonald, J. R. (2001). Conductivity of disordered solids: Resolution of discrepancies between micro- and macro-response models. *Physical Review B*, 63(5), 052205.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.052205>
- Maier, J. (2004). Ionic transport in nano-sized systems. *Solid State Ionics*, 175(1-4), 7-12.  
<https://doi.org/10.1016/J.SSI.2004.09.051>
- Maria De Rosa, I., Kenny, J. M., Maniruzzaman, M., Moniruzzaman, M., Monti, M., Puglia, D., ... Sarasini, F. (2010). Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.11.023>
- Marshall, D. B., Cox, B. N., & Evans, A. G. (1985). The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites. *Acta Metallurgica*, 33(11), 2013-2021.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90124-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90124-5)
- MinAgricultura. (2017). Anuario estadístico de recursos agrícolas 2004 - 2014.
- Minagricultura. (2017). MADR Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Recuperado 25 de septiembre de 2017, a partir de  
<https://www.minagricultura.gov.co/Paginas/default.aspx>
- Mo, K. H., Ling, T.-C., Alengaram, U. J., Yap, S. P., & Yuen, C. W. (2017). Overview of supplementary cementitious materials usage in lightweight aggregate concrete.

*Construction and Building Materials*, 139, 403-418.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.081>

Mohammadhosseini, H., & Yatim, J. M. (2017). Microstructure and residual properties of green concrete composites incorporating waste carpet fibers and palm oil fuel ash at elevated temperatures. *Journal of Cleaner Production*, 144, 8-21.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.168>

Moncada, J. (2012). *Design and Evaluation of Sustainable Biorefineries from Feedstocks in Tropical Regions*. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales.

Moncada, J., El-Halwagi, M. M., & Cardona, C. A. (2013). Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresource Technology*, 135, 533-543.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.137>

Monteiro, P. J. M., & Kurtis, K. E. (2003). Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 33(7), 987-993.

[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01097-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01097-9)

Morais, A. R., & Bogel-Lukasik, R. (2013). Green chemistry and the biorefinery concept. *Sustainable Chemical Processes*, 1(1), 18. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-18>

Navid Ranjbar, Arash Behnia, Belal Alsubari, Payam Moradi Birgani, M. Z. J. (2016). Durability and mechanical properties of self-compacting concrete incorporating palm oil fuel ash. *Journal of Cleaner Production*, 112, 723-730.

<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.07.033>

Omar Faruka, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink, M. S. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596.

P. Chindapasirt, S. Rukzon, V. S. (2008). Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk ash and fly ash.

*Construction and Building Materials*, 22(5), 932-938.

<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2006.12.001>

Pepys, S., & Le Gallienne, R. (1920). *The diary of Samuel Pepys*. Modern Library.

Pierre-Claude Aïtcin. (2000). Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow.

*Cement and Concrete Research*, 30(9), 1349-1359. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00365-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00365-3)

Prasara-A, J., & Gheewala, S. H. (2016). Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. *Journal of Cleaner Production*, 167, 1020-1028.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.042>

Pulpa de celulosa - Precio Mensual - Precios de Materias Primas. Index Mundi. (2015).

Recuperado a partir de <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=pulpa-de-celulosa>

Quintero, J., Moncada, J., & Cardona, C. A. (2013). Techno-economic analysis of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: a process simulation approach. *Bioresource Technology*, 139, 300-307.

Revista Nueva Minería y Energía. (2013). NME, N.m.y.E. LyD considers risky the proposal of an energetic development based on shale gas.

- Rudd, D. F. (1968). The synthesis of system designs: I. Elementary decomposition theory. *AIChE Journal*, 14(2), 343-349. <https://doi.org/10.1002/aic.690140223>
- S.A. Sulaiman<sup>1\*</sup>, S. Balamohan<sup>2</sup>, M.N.Z. Moni<sup>1</sup>, S. M. A. and A. O. M. (2015). Feasibility study of gasification of oil palm fronds. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689-1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Saheb, D. N., & Jog, J. P. (1999). Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology*, 18(4), 351-363. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(199924\)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2329(199924)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X)
- Sandhu, R. K., & Siddique, R. (2017). Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 153, 751-764. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.165>
- Sassner, P., Galbe, M., & Zacchi, G. (2008). Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, 32(5), 422-430.
- Savastano, H., John, V. M., Agopyan, V., & Ferreira, O. P. (2002). Weathering of vegetable fibre-clinker free cement composites. *Materials and Structures*, 35(1), 64-68. <https://doi.org/10.1007/BF02482092>
- Schaffer, J. P., & González Pozo, V. (2000). *Ciencia y diseño de ingeniería de los materiales*. CECSA.
- Sjöström, E. (2013). *Wood chemistry : fundamentals and applications*.



Smolarski, N. (2012). *High-Value Opportunities for Lignin : Unlocking its Potential Lignin potential.*

Solarte, S., Ospina, M., Aperador, W., & Mejia, R. (2007). Efecto Del Modo De Obtencion De La Silice Amorfa a Partir De La Cascarella De Arroz En Las Propiedades De Durabilidad Del Concreto Armado. *Scientia et Technica, XIII(36)*, 443-447.

Solenzal, A. I., De los Ríos, M. D., Martínez, E. A., Bueno, M. G., & Santana, E. M. (2005). Tecnología del Proceso de Obtención de Licores de Xilosa a partir de Bagazo de Caña, para la Producción Biotecnologica de Xilitol. *Brazilian Journal of Food Technology*, 57-64.

Sreekala, M. S., & Thomas, S. (2003). Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. *Composites Science and Technology*, 63(6), 861-869. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00270-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00270-1)

Statistics Portal. (2017). • Sugar production worldwide 2016/17 | Statista. Recuperado 5 de febrero de 2017, a partir de <https://www.statista.com/statistics/249679/total-production-of-sugar-worldwide/>

Stefano Maschio, Gabriele Tonello, Luciano Piani, E. F. (2011). Fly and bottom ashes from biomass combustion as cement replacing components in mortars production: Rheological behaviour of the pastes and materials compression strength. *Chemosphere*, 85(4), 666-671. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2011.06.070>

Taal, M., Bulatov, I., Kleme, J., & Stehlík, P. (2003). Cost estimation and energy price forecasts for economic evaluation of retrofit projects. *Appl. Therm. Eng*, 23, 1819–1835.

Tan, J. P., Jahim, J. M., Harun, S., Wu, T. Y., & Mumtaz, T. (2016). Utilization of oil palm fronds as a sustainable carbon source in biorefineries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(8), 4896-4906. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.034>

Tang, X., Hao, J., Xu, W., & Li, J. (2007). Low temperature selective catalytic reduction of NOx with NH3 over amorphous MnOx catalysts prepared by three methods. *Catalysis Communications*, 8(3), 329-334. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2006.06.025>

Tay, J. (1990). Ash from Oil-Palm Waste as a Concrete Material. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2(2), 94-105. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1990\)2:2\(94\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1990)2:2(94))

Taylor, H. F. W. (Harry F. W. . (1997). *Cement chemistry*. T. Telford.

Thomas, B. S., Kumar, S., & Arel, H. S. (2017). Sustainable concrete containing palm oil fuel ash as a supplementary cementitious material – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80(July 2016), 550-561. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.128>

Tolosa, R. (2005). *La inserción de subproductos. Una mirada desde los materiales de construcción. International Seminar on Environmental and thought the Latin America and environmental philosophy. Manizales, Colombia.* <https://doi.org/10.5377/nexo.v27i02.xxxx>

Tolosa, R. A., Jimenez-Obando, G., Arias, N. P., Cardona, C. A., & Giraldo, O. (2014). Cementitious Materials Reinforcement Using *Angustifolia kunth* Bamboo Fiber Covered with Nanostructured Manganese Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(20), 8452-8463. <https://doi.org/10.1021/ie403958y>

Tomado de Fedebiocombustibles. FEDEBIOCOMBUSTIBLES: Precios de Biocombustibles en Colombia. Disponible en: [www.fedebiocombustibles.com/estadistica-precios-titulo-Alcohol\\_Carburante\\_\(Etanol\).htm](http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-precios-titulo-Alcohol_Carburante_(Etanol).htm). Citado: 26/09/2015. (s. f.).

Tomado de ICIS. Indicative Chemical Prices A-Z. Disponible en:

[www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z](http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z). Citado: 15/08/2015. (s. f.).

Van, V.-T.-A., Rößler, C., Bui, D.-D., & Ludwig, H.-M. (2014). Rice husk ash as both pozzolanic admixture and internal curing agent in ultra-high performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, *53*, 270-278. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.015>

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013a). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, *105*, 40-76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013b). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, *105*, 40-76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>

V.G. Geethamma, K.Thomas Mathew, R. Lakshminarayanan, S. T. (1998). Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. *Polymer*, *39*(6-7), 1483-1491. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00422-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00422-9)

VILCHES, L. F., LEIVA, C., VALE, J., & FERNANDEZ-PEREIRA, C. (2005). Insulating capacity of fly ash pastes used for passive protection against fire. *Cement & concrete composites*, *27*(7-8), 776-781.

Villaseñor, J., Reyes, P., & Pecchi, G. (2002). Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO<sub>2</sub> supported catalysts. *Catalysis Today*, *76*(2-4), 121-131.

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00212-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00212-2)

Wooley, R. J., & Putsche, V. (1996). *Development of an Aspen Plus property database for biofuels components*. National Renewable Energy Laboratory.

World, A. (2017). Top Sugarcane Producing Countries - WorldAtlas.com. Recuperado 5 de febrero de 2017, a partir de <http://www.worldatlas.com/articles/top-sugarcane-producing-countries.html>

Xu, H., Zhao, Y., Vogel, S. C., Daemen, L. L., & Hickmott, D. D. (2007). Anisotropic thermal expansion and hydrogen bonding behavior of portlandite: A high-temperature neutron diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(4), 1519-1525.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.03.004>

Yamine, J., Chaouche, M., Guerin, M., Moranville, M., & Roussel, N. (2008). From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: A transition between frictional and hydrodynamic interactions. *Cement and Concrete Research*, 38(7), 890-896.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.011>

Yin, C.-Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90(3), 1128-1132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>

Yoon, S. J., Son, Y. Il, Kim, Y. K., & Lee, J. G. (2012). Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier. *Renewable Energy*, 42, 163-167. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.028>

Zeyad, A. M., Megat Johari, M. A., Tayeh, B. A., & Yusuf, M. O. (2017). Pozzolanic reactivity of ultrafine palm oil fuel ash waste on strength and durability performances of high strength concrete. *Journal of Cleaner Production*, 144, 511-522.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.121>

Zhao, Y., Sun, S., Tian, H., Qian, J., Su, F., & Ling, F. (2009). Characteristics of rice husk gasification in an entrained flow reactor. *Bioresource Technology*, *100*(23), 6040-6044.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.030>

## **Capítulo 2**

### **Justificación**

La posición geográfica en la que se encuentra Colombia, en el área tropical, determina posibilidades únicas de competencia y competitividad. Esta singularidad fue la base que permitió proponer una investigación que se enmarcara en el análisis de biomasa lignocelulósica del trópico, con el fin de plantear su empleo como materia prima para la generación de materiales de construcción con niveles prestacionales relevantes.

El empleo de la biomasa para el fin planteado exigía que se tuvieran en cuenta varios aspectos, por un lado la materia lignocelulósica a estudiar debía ser producida en altos volúmenes, dado que ello conllevaba a tener alto nivel de residuos, material que se buscaba analizar en la presente investigación. Un segundo aspecto, ligado al expuesto anteriormente, es que el material a emplear debía hacer parte de una cadena de agroindustrialización consolidada, y el tercero se basaba en experiencias en el contexto nacional e internacional que dieran cuenta del uso de estas biomásas con fines similares al planteado.

La tesis doctoral se enmarcó en el análisis de dos residuos de biomásas lignocelulósicas tropicales, residuos de la explotación de palma aceitera y el bagazo de la caña, a su vez se trabajó un tercer residuo, cáscara de arroz, material lignocelulósico de cultivo ampliamente extendido en el mundo y que ha sido probado con éxito para el fin que se busca en la

presente investigación. Cabe destacar que estas biomásas cumplen los requisitos necesarios que posibilitan su empleo a escalamiento industrial.

Las tres biomásas seleccionadas son de amplia producción en Colombia, tal y como se puede observar en las figuras 1.6 y 1.7 y si bien es cierto han sido muy investigadas en el contexto mundial, el enfoque de este trabajo resulta innovador por algunas de las técnicas empleadas en el análisis y en la evaluación de los procesos.

La cáscara de arroz está bastante bien evaluada en otras latitudes, en Colombia aún se carece de estudios más rigurosos que den cuenta de sus posibilidades en la producción de materiales de construcción. Esta biomasa sirvió como elemento de comparación de las otras dos elegidas. La caña, ha sido medianamente estudiada y los residuos de palma de aceite se han estudiado aún menos. Estas razones justifican el trabajo propuesto.

Este trabajo de doctorado buscó además, remediar el efecto negativo generado por la inadecuada disposición de residuos provenientes de la explotación agroindustrial de las biomásas elegidas, reinsertándolas en la cadena productiva, y generando propuestas de producción de materiales de construcción competentes a escala industrial, que se configuren en una alternativa a los materiales existentes, lo cual permitirá un desarrollo económico a partir de un material considerado actualmente como desecho, posibilitando además la generación de empleo con el beneficio común que ello implica y mostrándose como una alternativa que posibilite la inclusión social en el posconflicto que en este momento vive el país, aspecto que puede lograrse debido a las posibilidades de generar industria.

Finalmente, se indica que se trabajó con ceniza obtenida por combustión, de las tres biomásas, por gasificación a nivel de planta piloto de cáscara de arroz y residuos de palma de aceite. Se trabajaron residuos de palma de aceite y bagazo de caña como fibras. Todo lo anterior en el contexto de materias primas que refuerzan matrices de cemento hidráulico.



## **Capítulo 3**

### **Hipótesis**

Es posible determinar la viabilidad técnica, económica y ambiental del empleo a nivel industrial de residuos de material lignocelulósico producidos en el contexto agroindustrial colombiano, para el mejoramiento de materiales compuestos, usando un enfoque de ingeniería de procesos basado en caracterización experimental, modelamiento y simulación.

## **Capítulo 4**

### **Objetivos**

#### **4.1 Objetivo general**

Evaluar la factibilidad del empleo de raquis de palma africana, cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar como materia prima para ser empleada como fibra o ceniza en la producción de materiales de construcción.

#### **4.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar física, química y mineralógicamente la fibra y la ceniza procedente de raquis de palma africana, cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar.
- Establecer procesos de modificación de ceniza y fibra que permitan la estandarización y aptitud de la materia prima en una escala de producción industrial.
- Evaluar el aporte en las propiedades físicas y mecánicas que proporciona la materia prima lignocelulósica al ser aplicada como ceniza y fibra en materiales compuestos con cemento hidráulico.
- Evaluar técnica, económica y ambientalmente el costo final en escala industrial del material compuesto obtenido.

## Capítulo 5

### Materias primas. Aspectos metodológicos

Como se observa en el análisis bibliográfico, los residuos agroindustriales de Colombia son muy diversos. No obstante se seleccionaron como materias primas las indicadas en el punto 3, justificación, de la presente tesis. En el caso de la palma se tenían como objeto de estudio inicial los residuos de racimos vacíos y el raquis de la palma. Una etapa pre-experimental, no descrita en la presente tesis por razones de espacio, demostró que el más перспекivo por la calidad de sus fibras era el raquis. Además, el contenido de aceite residual en los racimos requería una serie de etapas complejas de pretratamiento y limpieza que lo descartaron desde el inicio.

De esta manera, el trabajo evalúa el raquis de la palma de aceite o palma africana (*Elaeis Guineensis Jacq*). Se aclara que, en la descripción botánica de la planta, el raquis es la vena central de la hoja, y este es el elemento que se evaluó en esta tesis. Esta precisión se hace porque también el raquis es la zona central de los racimos que contienen los frutos, los cuales se insertan en las espiguillas que rodean al raquis en forma helicoidal (Antonio Guoron, 2011) parte de la planta no se trabajó en esta tesis.

#### 5.1 Procedencia de la biomasa evaluada

La biomasa que se estudió en el presente trabajo procede de las siguientes fuentes e involucra un protocolo de muestreo en su recolección:

### **Cascarilla de Arroz**

Se recolectó en Bugalagrande (Valle).

Coordenadas: 4°12'27.0"N 76°09'27.0"W

Altitud media: 917 msnm.

Temperatura media: 23° C.

Humedad relativa promedio: 87%.

Se adquirió a través de terceros en la Arrocería La Esmeralda ubicada en Jamundí (Valle), coordenadas: 3° 15' 39" N, 76° 32' 22" W, y correspondió a un lote aleatorio que disponía la empresa. Es de anotar que ninguna empresa arrocería contactada accedió a que se hicieran muestreos estadísticos de sus residuos.

### **Bagazo de caña**

Se empleó bagazo de caña panelera, caña de baja productividad y con poca asistencia técnica que se utiliza para producir panela de consumo alimentario más no azúcar, procedente de Salamina (Caldas) (5°26'02.1"N, 75°28'54.5"W)

Coordenadas: 5°26'02.1"N, 75°28'54.5"W.

Altitud media: 1.800 msnm.

Temperatura media: 21° C.

Humedad relativa promedio: 82%.

Es de anotar que ninguna empresa del sector cañero de azúcar accedió a que se hicieran muestreos estadísticos de sus residuos, ni suministrarlos para este trabajo de Doctorado.

### **Raquis de palma aceitera**

Se utilizó material vegetal que se recolectó en San José del Guaviare (Guaviare).

Coordenadas: 2°30'51,7" N 72°39'13,6" W

Altitud media: 175 msnm.

Temperatura media: 27° C.

Humedad relativa promedio: 78%.

Se adquirió a través de terceros en fincas productoras. Es de anotar que ninguna empresa palmera accedió a que se hicieran muestreos estadísticos de sus residuos.

Este material se almacenó en el Instituto de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales en condiciones de temperatura promedio de 17 ° C y humedad relativa de 85 %.

Es importante anotar que la presente tesis expone todos los aspectos metodológicos al comienzo de cada capítulo en la sección de resultados que sigue a continuación

## **5.2 Bibliografía**

Antonio Guoron. (2011). Cultivo de Palma Africana: Descripción Botánica. Recuperado 3  
de septiembre de 2017, a partir de  
<http://cultivodepalmaafricana.blogspot.com.co/2011/11/descripcion-botanica.html>

## **Capítulo 6**

### **Metodología**

A continuación se indican los aspectos de la metodología que inicialmente habían sido planteados en la propuesta, y que no fueron desarrollados en la presente tesis, señalando la razón por la cual no se pudieron realizar, describiendo además los aspectos que llevan a establecer que con los ensayos considerados, se logra alcanzar el objetivo planteado para el presente trabajo.

En la propuesta inicial se presupuestaba trabajar con racimos vacíos de palma africana, se indica que no se trabajó con esta materia prima, porque tal y como se explicó en la sección 5 de este documento, en una etapa pre-experimental, se determinó que el más перспекivo por la calidad de sus fibras era el raquis. Además, el contenido de aceite residual en los racimos requería una serie de etapas complejas de pretratamiento y limpieza que lo descartaron desde el inicio, razón por la que se empleó el raquis de la hoja de palma aceitera.

No se empleó la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDAX), debido a que el equipo al que se tenía acceso está ubicado en la Universidad de Caldas. Este equipo estuvo fuera de servicio durante casi todo el tiempo en el cual se adelantó este trabajo. Adicionalmente se consideró viable descartar esta técnica, puesto que ella solamente aporta elementos de análisis cualitativo, teniendo acceso a la absorción atómica, que es un ensayo más competente, se optó por aplicar solamente esta técnica.

El bagazo de caña no se pudo gasificar debido a que por su baja densidad, cuando iniciaba el proceso de gasificación se volatilizaba y tapaba el equipo. Para buscar densificarlo se planteó la posibilidad de emplear un aglomerante, pero no se encontró el adecuado para adelantar esta tarea, razón por la cual se descartó la evaluación por gasificación de la ceniza producida por esta biomasa.

La carencia de hornos apropiados para combustión a escala mediana, limitó la posibilidad de obtener una cantidad apreciable de cenizas, lo que afectó el desarrollo de pruebas mecánicas en los concretos adicionados. Por esta razón se optó por hacer el análisis empleando técnicas de conductividad eléctrica. Se indica que la falta de colaboración de las industrias fue una limitante insalvable en este aspecto del proceso experimental.



## **Capítulo 7**

### **Evaluación de cenizas provenientes de residuos agroindustriales como potencial adición en concretos hidráulicos**

#### **7.1 Sección experimental**

La síntesis de las cenizas provenientes de material lignocelulósico se realizó mediante procesos de combustión, a escala de laboratorio, y de gasificación, a escala de planta piloto. A continuación, se hace una descripción de las técnicas empleadas para la producción de estas cenizas, su caracterización, evaluación y resultados.

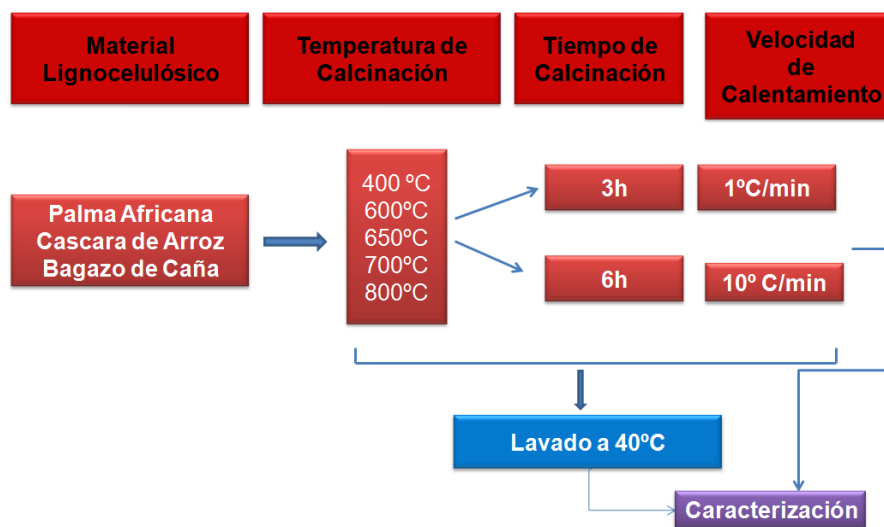
##### **7.1.1 Producción a escala de laboratorio mediante procesos de combustión**

Si bien es cierto, la literatura reporta en diferentes trabajos la temperatura y el tiempo a que fueron sometidas las biomásas para obtener ceniza, en muchos otros solamente se indica de manera arbitraria, e incluso no se menciona, las condiciones que enmarcaron la obtención de este material. En este sentido, se ha notado que existe un vacío importante en lo que respecta a establecer parámetros para llevar a cabo el proceso, los estudios exhaustivos datan de hace algunos años, y no se conocen reportes de estudios realizados en el contexto de biomasa colombiana, que traten este tema.

Establecer de una manera adecuada la técnica de calcinación resulta importante, porque las fases amorfas, el tamaño de partícula, la cantidad de material carbonoso no quemado, e incluso las fases de los minerales presentes, dependen en gran medida de este proceso.

Estas razones son las que han llevado a que en este trabajo de tesis se considerara la evaluación detenida de la calcinación como elemento básico, o punto de partida para iniciar el análisis de las cenizas. La metodología para abordar esta actividad, se esquematiza en la Figura 7.1, diagrama de flujo del proceso de síntesis de combustión, allí se puede observar el esquema metodológico empleado.

*Figura 7.1 Diagrama de flujo del proceso de síntesis de combustión*



120 muestras sintetizadas

La calcinación de la ceniza se realizó en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, específicamente en las muflas ubicadas en los laboratorios de química general, química analítica y el laboratorio de cinética y catálisis enzimática.

### 7.1.2 Producción a escala piloto mediante procesos de gasificación

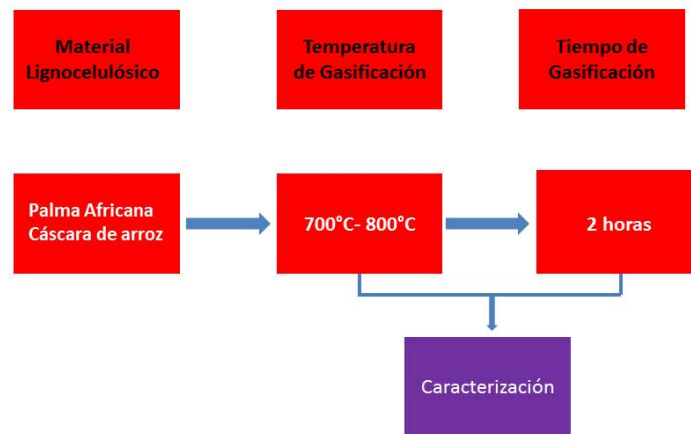
La obtención de cenizas por gasificación es algo que en el medio colombiano resulta de poco o ningún valor agregado. La razón se establece en el hecho que cuando se genera la

conversión de biomasa por este proceso, se busca especialmente obtener energía y maximizar la capacidad de producción de la misma, también se persigue obtener productos del proceso como bioetanol, productos químicos de plataforma industrial, plásticos biodegradables, etc. y la ceniza termina siendo un residuo más.

El hecho que en este trabajo se analicen las posibilidades que puede brindar la gasificación como medio para la obtención de cenizas, parte de la idea de buscar optimizar aún más el proceso, porque al ser residuo de otro residuo, si se logra utilizarlas, se cierra el ciclo y se aprovechan los residuos de manera importante.

La metodología para abordar la gasificación, se esquematiza en la Figura 7.2, diagrama de flujo del proceso de síntesis de la gasificación, allí se puede observar el esquema metodológico empleado.

**Figura 7.2** Diagrama de flujo del proceso de síntesis de la gasificación



### 7.1.3 Condiciones de gasificación

Para realizar el proceso de gasificación, es necesario cumplir con ciertos requerimientos del tamaño de partícula del material. Esto se debe a la capacidad de alimentación y procesamiento del gasificador, que por efectos de diseño no admite partículas pulverizadas, ni aquellas de tamaño mayor, por tanto, el diámetro de la materia prima debe oscilar entre  $\frac{1}{2}$  y 1". El equipo empleado para gasificar se puede observar en la Figura 7.3.

*Figura 7.3 Equipo de gasificación*



Teniendo en cuenta lo expuesto, y analizando cada una de las biomásas, se estableció que el raquis de palma se podría cortar en láminas que cumplieran este requerimiento. En lo que respecta a la cascarilla de arroz, y debido a su tamaño, se determinó que era necesaria su aglomeración, procedimiento que se explica a continuación.

Para aglomerar la cascarilla de arroz se utilizó el método descrito por Chou y sus colaboradores, el cual consiste en preparar briquetas para las cuales se emplea cascarilla de arroz molida con almidón de arroz, luego se presan a una temperatura de 150°C por 30 minutos. Las relaciones recomendadas son del orden de 80 % cascarilla, 20% almidón. Se determinó que a medida que decrece el tamaño de la partícula y aumenta la cantidad del ligante, empleando baja presión y temperatura constante, se ve favorecida la aglomeración y densificación de la briqueta (Chou C-S 2009)

En el presente trabajo se lograron aglomeraciones del orden de 96% cascarilla de arroz, 4% salvado de arroz, en las que se ve favorecida la densificación tal y como se puede observar en la figura 7.4, Aglomeración de cáscara de arroz. El proceso se adelantó de acuerdo al procedimiento descrito a continuación:

**Figura 7.4** Aglomeración de la cáscara de arroz



### **Preparación de las briquetas**

Se utilizó un molde de 75 mm diámetro y altura 25 mm. Luego se precalentó la prensa por 30 min aproximadamente, o hasta alcanzar 150° C. Para realizar la aglomeración se molió cascarilla de arroz en un molino para un tamaño de partícula aproximadamente de 1 mm, el cual está ubicado en el laboratorio de procesos de Ingeniería Química en el campus la Nubia, posterior a esto se pesaron 51 gr de cascarilla de arroz con 2 gr de salvado de arroz, luego se humedeció la muestra con 47 ml de agua destilada. Se vertió la mezcla en la prensa hidráulica precalentada hasta alcanzar una temperatura de 150°C, se puso en la prensa una cantidad de la mezcla que llene todo el pistón de prensado y se ejerció presión de forma manual con una palanca, se dejó durante 30 min la mezcla y pasado este tiempo se retiró de la prensa dejándose secar a temperatura ambiente durante 3 días.

## **7.2 Caracterización de las cenizas**

### **Equipos usados**

Mufla terrígeno.

Difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex II: Angulo de barrido 3-70° 2 $\theta$

Ancho de muestreo: 0.02°

Velocidad de barrido: 5°/min

### **7.2.1 Caracterización química**

Los análisis de absorción atómica se realizaron en un equipo Thermo Scientific.

## **Medición de actividad puzolánica de las cenizas provenientes de material**

### **lignocelulósico**

Las cenizas que se estudiaron fueron cascarilla de arroz, bagazo de caña, raquis de palma obtenidas por proceso de calcinación. También se evaluaron raquis de palma y cascarilla de arroz, obtenidas mediante procesos de gasificación, igualmente se estudió una ceniza de bagazo de caña proveniente de calcinación no controlada, la cual se mencionará como elemento de finca. Así mismo se indica que se evaluó el empleo de los siguientes métodos:

- a. **Método reportado por J. Paya, M.V. Borrachero, J. Monzo , E. Peris-Mora, F. Amahjour. Cement and Concrete Research 31 (2001) 41 - 49.** El cuál considera los siguientes pasos:

- Fase I.

Medición de la conductividad de una solución de  $\text{Ca(OH)}_2$  (C0)t. Se preparó una solución de  $\text{Ca(OH)}_2$  de 800 ppm, en un recipiente plástico, se selló y se puso a una temperatura de 80°C para aumentar la velocidad de disolución y mantener a esta temperatura por una hora. Se disminuyó la temperatura a 40°C para el inicio de los experimentos.

- Fase II

Se midió la conductividad del sobredrenante de la reacción entre agua destilada desionizada a 40°C. (Cf)t- En un recipiente adecuado se colocaron las cenizas y se adicionaron 10ml de DDW manteniendo la temperatura a 40°C, se agitó la solución 2 minutos, se filtró, se recuperó el filtrado y se midió la conductividad.

- Fase III

Se procedió a medir la conductividad del sobrenadante de la reacción entre el  $\text{Ca(OH)}_2$  y las cenizas:  $(C_{fl})_t$ . En un recipiente adecuado se colocaron las cenizas y se adicionaron 10ml de la solución de  $\text{Ca(OH)}_2$ , manteniendo la temperatura a  $40^\circ\text{C}$ , se agitó 2 minutos, se filtró, se recuperó el filtrado y se midió la conductividad.

Relación cenizas/ $\text{Ca(OH)}_2$  = 0.25g/10ml

Tiempo de reacción: 120 seg

### **Cálculos**

Las pérdidas absolutas de conductividad debidas a la fijación de hidróxido de calcio se calcularon así:

$$(C_{fa})_t = (C_{fl})_t - (C_f)_t$$

Las pérdidas de conductividad de la siguiente manera:

$$\%LC = \frac{C_0 - (C_{fa})_t}{C_0} * 100 \quad (\text{Ec.1})$$

### **b. Medición de la actividad puzolánica por el método de fratini**

Se utilizó el procedimiento especificado en la norma EN 196-5. Se prepararon 20 gramos de muestras de ensayo que consistían en 80% de CEM-I y 20% de la puzolana de ensayo y se mezclaron con 100 ml de agua destilada. Después de la preparación, las muestras se dejaron durante 8 días en una botella de plástico sellada en un horno a  $40^\circ\text{C}$ . Después de 8 días, las muestras se filtraron a vacío a través de un papel de filtro nominal de poro de 2,7  $\mu\text{m}$  (Whatman nº 542) y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, en embudos



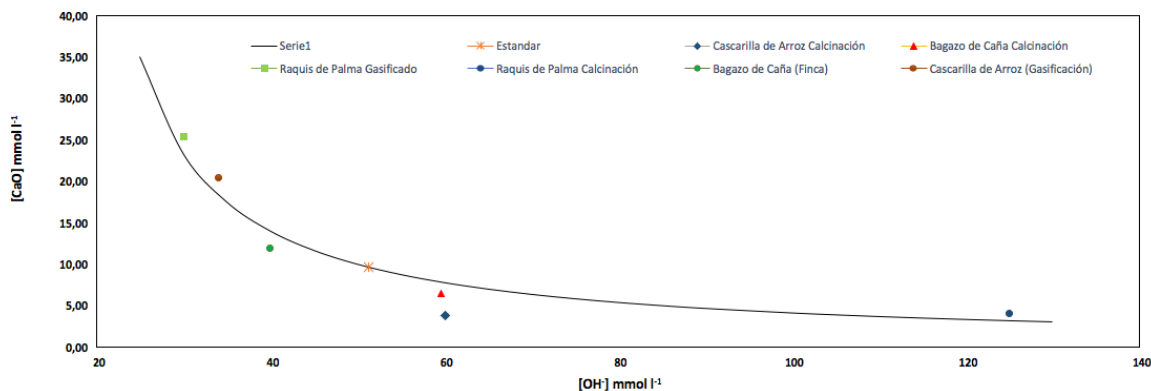
Buchner sellados. El filtrado se analizó para  $[\text{OH}^-]$  por titulación contra HCl diluido con indicador de naranja de metilo y para  $[\text{Ca}^{2+}]$  mediante ajuste de pH a 12,5, seguido de titulación con solución de EDTA 0,03 mmol/l utilizando indicador Patton y Reeders.

Los resultados se presentan como un gráfico de  $[\text{Ca}^{2+}]$ , expresado como CaO equivalente, en mmol/l en el eje y frente a  $[\text{OH}^-]$  en mmol L<sup>-1</sup> en el eje x. Se traza la curva de solubilidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y se compara una muestra de control de CEM-I al 100% para asegurar que este resultado se encuentra en la misma curva de saturación. Los resultados de la prueba situados por debajo de esta línea indican la eliminación de  $\text{Ca}^{2+}$  de la solución que se atribuye a la actividad pozolánica. Los resultados situados sobre la línea son indicativos de una actividad pozolánica nula y los resultados por encima de la línea no corresponden a actividad pozolánica. Debe observarse que este procedimiento supone que no hay ninguna otra fuente de calcio soluble presente en el sistema, ya que la lixiviación del calcio invalidaría este enfoque.

## Resultados método de fratini

Resultados de puzolanidad por el método de Fratini, se pueden observar en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.1** Resultados de puzolanidad método de Fratini  
Actividad puzolanica



Los anteriores datos basados en la ecuación:

$$\text{Max}[\text{CaO}] = \frac{350}{[\text{OH}^-] - 15} \quad (\text{Ec.2})$$

Para el cálculo de la reactividad, se preparó la sílica amorfa de acuerdo con el procedimiento de síntesis reportado.

Al revisar los resultados de puzolanidad, se confirma como materiales que se esperaba tuvieran reactividad puzolánica, la tienen, como es el caso de la cascarilla de arroz y el bagazo de caña. Sin embargo, para el caso del raquis de palma tanto gasificado como calcinado, parece que no se presentara esta actividad. No obstante se considera que si bien es cierto, la actividad puzolánica es cuestionable por este método, también es claro que no debe descartarse hasta tanto ensayos complementarios como la absorción atómica y los resultados de probetas sometidas al ensayo a compresión así lo indiquen.

### Contenido de óxidos en las cenizas

El contenido de óxidos se evaluó empleando la técnica de absorción atómica la cual se llevó a cabo en el laboratorio de aguas de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. En las tablas 7.2 y 7.3 se indican los contenidos de óxidos para cenizas antes y después del lavado. En la tabla 7.2 se observa como el contenido de sales solubles es relativamente alto.

También se puede observar como la suma  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , deja en evidencia que las cenizas evaluadas tienen valor puzolánico de acuerdo a lo señalado en la norma ASTM C618. Se destaca como, para el raquis de palma, el proceso de gasificación en comparación con el de calcinación favorece que se pase de una puzolana tipo C a una tipo F, esta particularidad ha sido reportada por Blessen et. al. (Blessen Skariah Thomas 2017).

Adicionalmente se observa cómo se presenta una disminución del contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  asociado a este mismo proceso de gasificación lo cual resulta interesante y da valor a la ceniza obtenida por este proceso.

**Tabla 7.2** Contenido de óxidos antes de lavado

Identificación de la muestra	SiO <sub>2</sub>	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TOTAL SiO <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CA 400°C-10°C/min	93,38	0,82	0,10	0,26	0,16	2,37	0,07	2,83	93,80
RP 400° C-10°C/min	69,11	5,95	0,05	0,06	0,03	8,46	0,32	16,02	69,21
BC 400° C-10°C/min	73,79	3,64	0,09	1,17	4,70	12,74	0,15	3,73	79,65
RPG	80,78	3,78	0,05	1,22	0,24	7,82	0,21	5,91	82,24
CAG	95,88	0,68	0,04	0,28	0,10	2,04	0,05	0,95	96,25
BCF	63,91	4,70	0,11	0,98	5,62	17,78	0,17	6,73	70,51

Se quiere señalar además que el contenido de álcalis ( $K_2O + Na_2O$ ) de las cenizas es un coadyudante que favorece la reacción álcali-árido. No obstante en pruebas realizadas a barras de mortero adicionadas con cenizas de palma africana, con remplazos entre el 0%, y el 50% de cemento, esta afectación fue poco representativa (Awal & Shehu, 1997). (Mohammadhosseini & Yatim, 2017) (Thomas et al., 2017) (Awal, Hussin M, 1997).

En la siguiente tabla se muestra la absorción atómica a las cenizas lavadas con agua de grifo y secadas durante 6 horas a una temperatura de 85°C.

**Tabla 7.3** *Contenidos de óxidos después de lavado*

Identificación de la muestra	SiO <sub>2</sub>	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TOTAL SiO <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CA 400°C-10°C/min	97,03	0,56	0,10	0,07	0,04	0,65	0,02	1,53	97,14
RP 400° C-10°C/min	55,15	11,73	0,10	0,22	0,12	17,66	0,25	14,77	55,49
BC 400° C-10°C/min	86,90	4,92	0,09	0,98	0,54	3,23	0,11	3,23	88,42
RPG	79,08	5,17	0,06	0,46	0,19	10,09	0,15	4,80	79,73
CAG	85,20	3,24	0,10	0,43	0,28	8,83	0,12	0,12	85,91
BCF	69,99	4,98	0,11	0,84	3,41	15,06	0,13	5,48	74,24

Cabe señalar que se presenta una disminución en el contenido de sales solubles, lo que demuestra la efectividad del procedimiento, también se observa una variación en los contenidos de óxidos, incrementando el porcentaje total en cáscara de arroz calcinada, y bagazo de caña calcinada y de finca, presentándose a su vez una disminución en el contenido de óxidos de raquis de palma gasificada y de combustión y de cáscara de arroz gasificada. No obstante, las cenizas siguen teniendo carácter puzolánico como tipo C o F de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM C618.

## **7.2.2 Caracterización física**

### **Cantidad de cenizas presentes en material lignocelulósico**

En la figura 7.5, se puede observar la influencia que presenta la velocidad y el tiempo de calentamiento para la obtención de las cenizas. En general se aprecia como el porcentaje para el raquis de palma fluctúa entre el 1,5% y el 4%, se presentan diferencias significativas en función de la velocidad de calentamiento, mientras que para una velocidad de 1°C/min se observa un porcentaje de cenizas que oscila alrededor del 4%, para el mismo material, pero para una velocidad de 10°C/min este porcentaje se reduce a la mitad, todo lo anterior para una temperatura de 400°. Durante un tiempo de calentamiento de 3 horas, se puede observar que al final la velocidad de calentamiento no presenta una influencia directa sobre el porcentaje final de las cenizas. Es decir, para las condiciones analizadas, la velocidad de calentamiento no fue un factor determinante en el proceso.

Así mismo, para un tiempo de 6 horas se presentan diferencias significativas, es decir dependiendo de la velocidad de calentamiento, es posible obtener un porcentaje de ceniza mayor o menor, para el caso de 1°C/min y 10°C/min. Entre las condiciones analizadas se puede observar que las que presentan un mayor porcentaje de ceniza son 6 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min a una temperatura de 800°. Sin embargo, a 400° se puede observar que para un tiempo de calentamiento de 3 horas y una velocidad de 1°C/min, se puede obtener una concentración de cenizas aún mayor, pero con el tiempo se puede apreciar que este porcentaje disminuye, lo cual indica la presencia de materiales

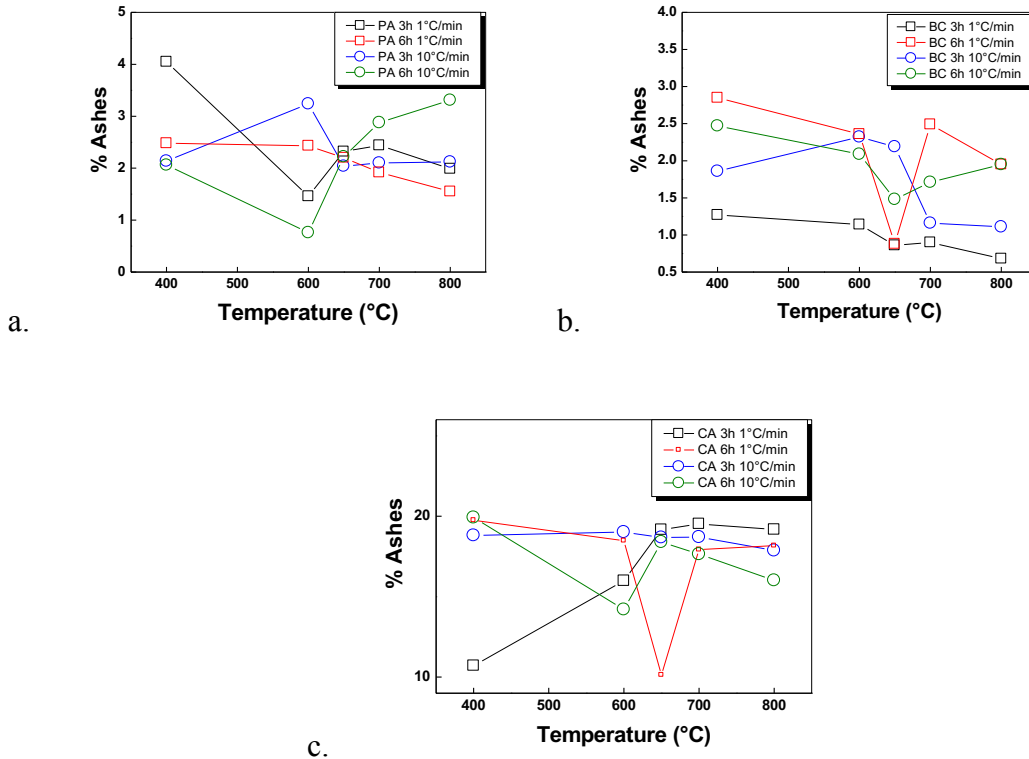
volátiles en la muestra, por lo que no se estaría hablando propiamente de cenizas, sino de una mezcla de cenizas y material no calcinado.

Para el caso del bagazo de caña, figura 7.5 (b), se puede observar como el contenido de cenizas está entre el 1% y 3%. Como se muestra, la influencia del tiempo de calcinación resulta relevante, lo que no ocurre con la rampa de calentamiento que no tiene una influencia importante en las cenizas producidas. Es así que el mayor contenido de cenizas se obtiene cuando se somete la biomasa a 6 horas de calcinación, no obstante ocurre algo similar a lo observado en las cenizas de palma africana, en las cuales con el tiempo se puede apreciar que este porcentaje disminuye, lo cual indica la presencia de materiales volátiles en la muestra, por lo que no se estaría hablando propiamente de cenizas, sino de una mezcla de cenizas y material no calcinado.

El contenido de cenizas de cascarilla de arroz, figura 7.5 (c), es cercano al 20%. En este material la cantidad de ceniza es más estable que en las dos biombras anteriores, sin embargo se observa que los comportamientos si se asocian a el tiempo de calcinación manteniéndose más estable y en aumento para tiempos equivalentes a 3 horas y decreciendo en tiempos de 6 horas.

**Figura 7.5** Variación del porcentaje de ceniza obtenida en función de la temperatura

(a) Raquis de palma (b) Bagazo de caña (c) Cascarilla de arroz.



Desde el punto de vista de escalamiento industrial, las ventajas de la cascarilla de arroz son evidentes, puesto que casi la quinta parte de la biomasa termina siendo ceniza, aspecto coincidente con lo reportado en la literatura. Para el caso del raquis y del bagazo, el rendimiento es diferencialmente mucho menor, no obstante sigue siendo atractivo porque estas biomazas son residuos producidos en grandes volúmenes, para el caso colombiano este factor se analizó y se describe en el documento reportado por Tolosa et. al. (Tolosa R 2014).

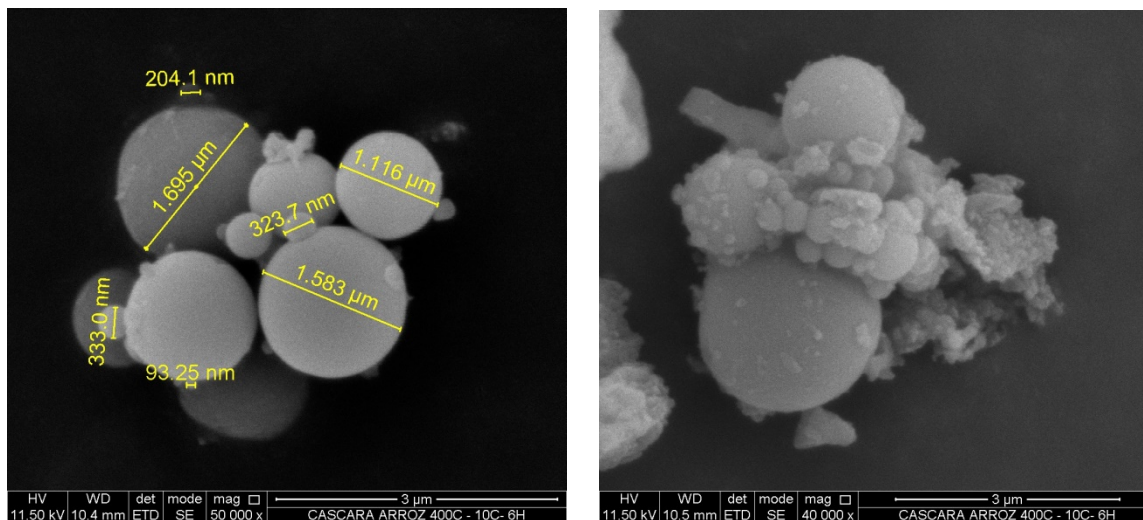
Las figuras 7.6 a 7.10, muestran microfotografías por microscopía electrónica de barrido en las que se puede observar la morfología de las cenizas y los diámetros de las mismas. Se indica que las fotografías han sido tomadas a cenizas calcinadas a una temperatura de 400°C y una velocidad de calentamiento de 10°C/min, esta condición se da porque, como se indicará más adelante, esta es la rampa elegida como la más apropiada.

Se puede determinar cómo las cenizas por combustión tienen tamaño de grano similar, indistinto del material lignocelulósico, el diámetro de las cenizas y su morfología regular permite establecer la bondad de la técnica de calcinación establecida. También se observa como la cascarilla de arroz presenta una morfología más regular, aspecto que aporta a su condición de adición activa.

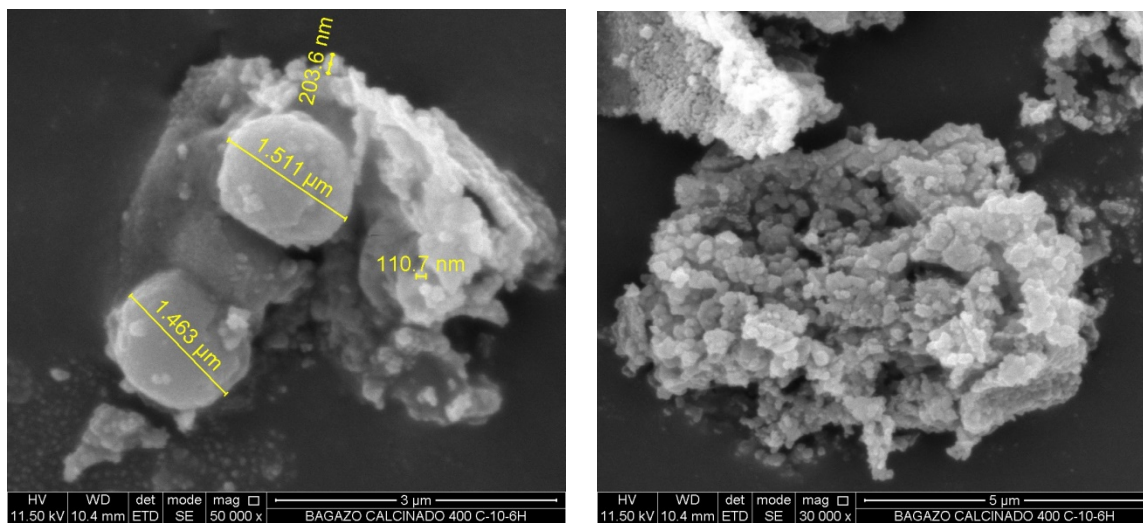
En lo que respecta a las cenizas por gasificación, se observa que su tamaño de grano es mucho más fino que en las cenizas obtenidas por combustión, sin embargo estas cenizas presentan una fracción carbonosa alta, lo cual seguramente se atribuye al tiempo de residencia en el gasificador y a la temperatura de esta gasificación, finalmente se comparan esas fotografías con la tomada a una ceniza producto de un proceso incontrolado de combustión, aquí se puede observar como esta ceniza que ha tenido un tratamiento adicional de 4 horas de molienda en la máquina de los ángeles, tiene un tamaño de grano mucho más grande que las cenizas obtenidas por gasificación y calcinación, lo que permite inferir que su capacidad de reacción puzolánica es menor.



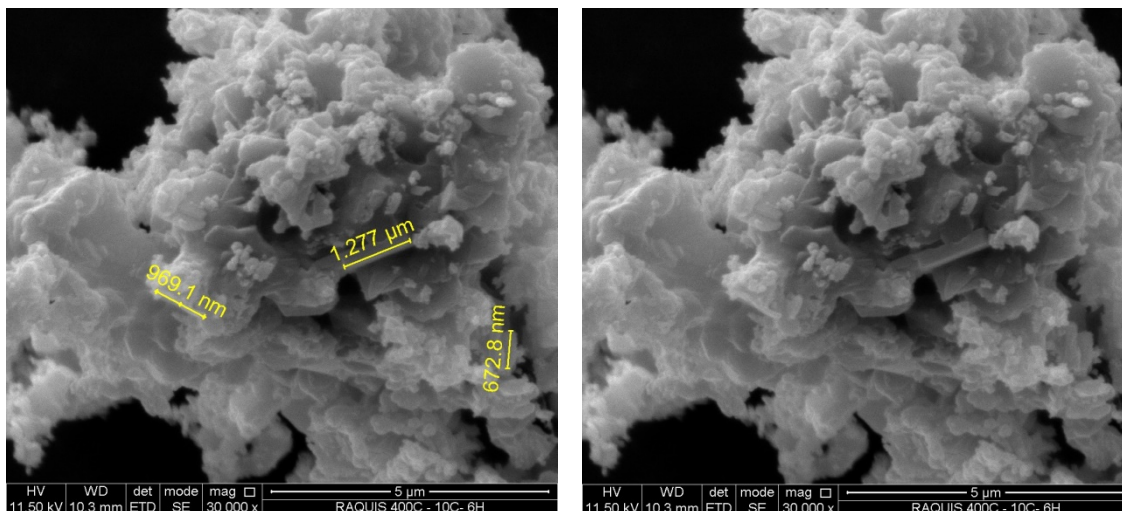
**Figura 7.6** Cascarilla de arroz calcinada



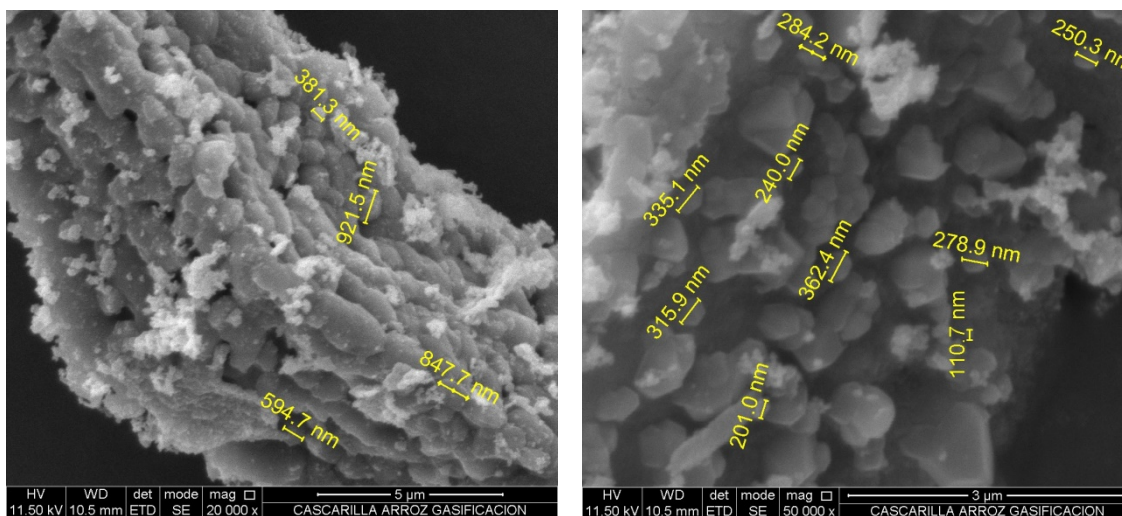
**Figura 7.7** Bagazo de caña calcinada



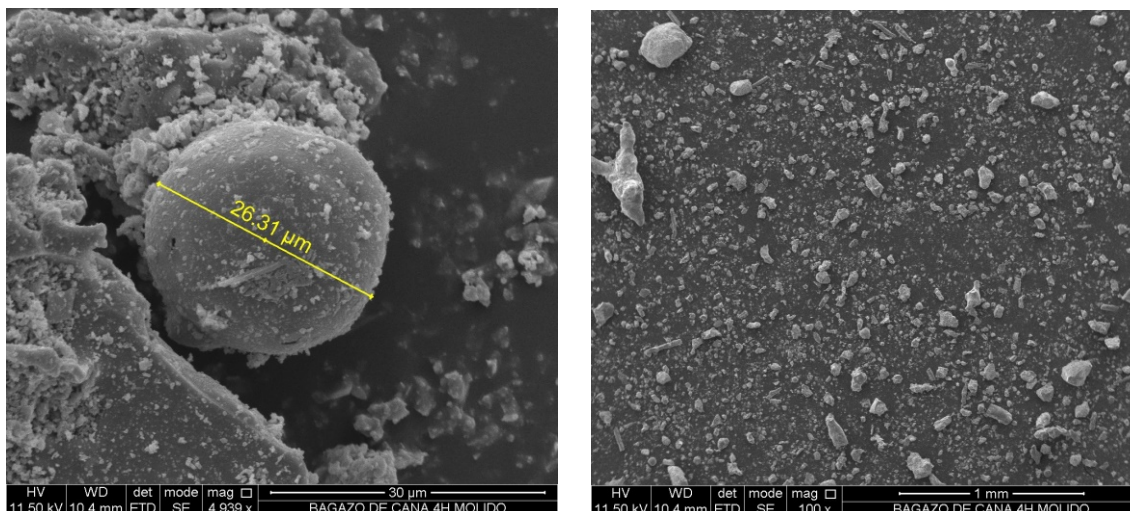
*Figura 7.8 Raquis de palma calcinada*



*Figura 7.9 Cascarella de arroz gasificada*



**Figura 7.10** Bagazo de caña combustión no controlada, molido 4 horas



En la figura 7.10 se puede observar la estructura de partículas en la ceniza de bagazo de caña de finca, el cual para efectos de análisis fue la única ceniza que se sometió a molienda durante 4 horas en molino de bolas, con ello se buscaba mejorar su condición original aumentando la superficie específica, con el fin de poderla evaluar en mejores condiciones respecto a las cenizas obtenidas por combustión y gasificación controlada, las cuales para efectos del análisis se determinó no someterlas a molienda.

La morfología de la ceniza muestra unas partículas de forma irregular y de tamaño representativo, a las cuales se adhieren unas partículas de menor tamaño y de forma esférica. Esta morfología se puede asociar a cenizas que no han alcanzado la calcinación completa, mostrando seguramente fracciones carbonosas (morfología irregular) con intrusiones de ceniza sin contenido carbonoso (partículas esféricas). Lo descrito sería una limitante para efectos del uso de estas cenizas de manera directa en materiales compuestos

con cemento hidráulico debido a que el exceso de carbón afecta significativamente las propiedades finales del material.

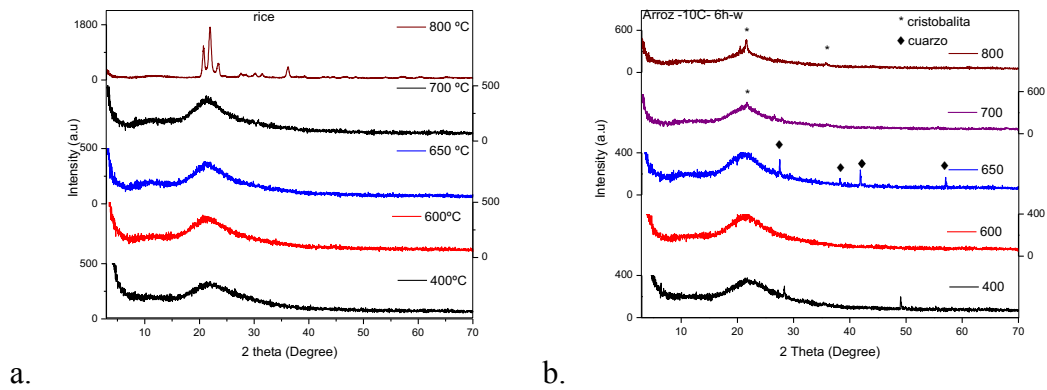
### 7.2.3 Caracterización estructural

#### Resultados de difracción de rayos X para cascarilla de arroz

En los siguientes difractogramas se puede observar el efecto de la temperatura de calcinación, la velocidad de calentamiento, el tiempo de calentamiento y el lavado de las cenizas en la estructura mineral y de ordenamiento de las mismas.

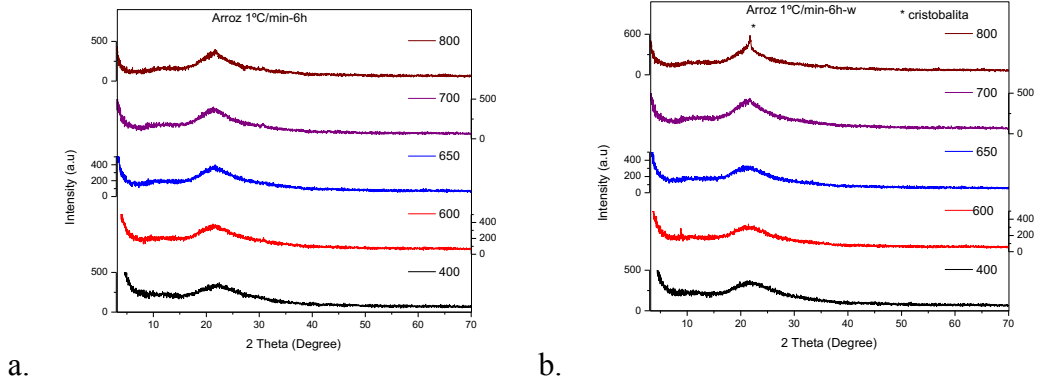
*Figura 7.11* Ceniza proveniente de cascarilla de arroz, velocidad 10°C/min, 6h

(a) calcinada, (b) lavada postcalcinación.



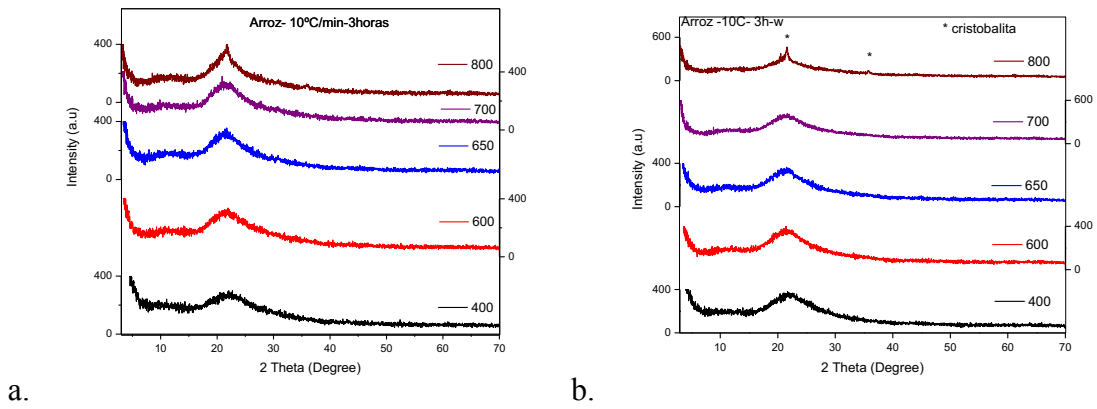
**Figura 7.12** Ceniza proveniente de cascarilla de arroz, velocidad 1°C/min, 6h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.



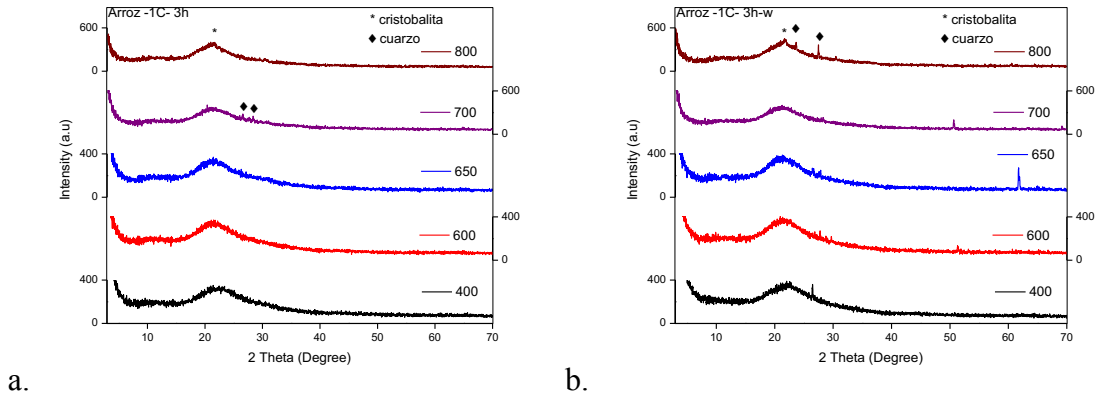
**Figura 7.13** Ceniza proveniente de cascarilla de arroz, velocidad 10°C/min, 3h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.



**Figura 7.14** Ceniza proveniente de cascarilla de arroz, velocidad 1°C/min, 3h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.



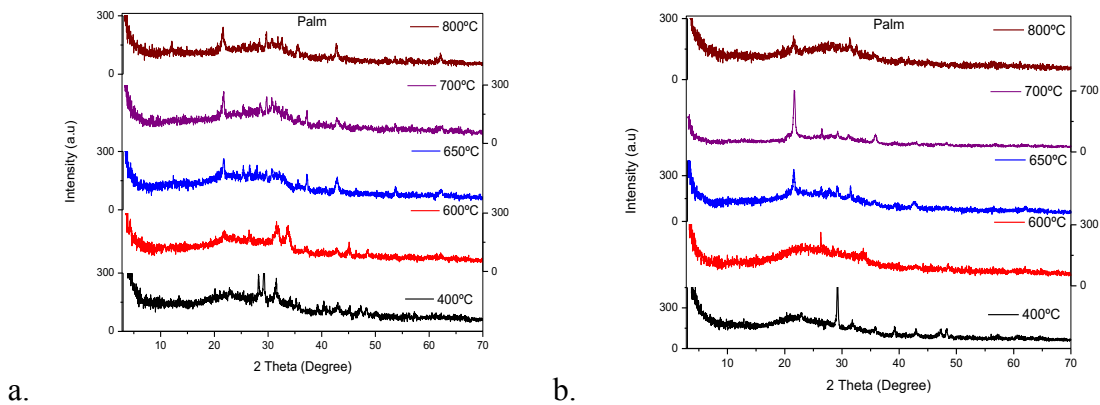
### Resultados de XRD para palma africana

Igualmente, a través de los difractogramas, se puede observar el efecto de la temperatura de calcinación, velocidad de calentamiento, tiempo de calentamiento y lavado de las cenizas.

En este sentido en las figuras subsiguientes se muestran los resultados de las calcinaciones.

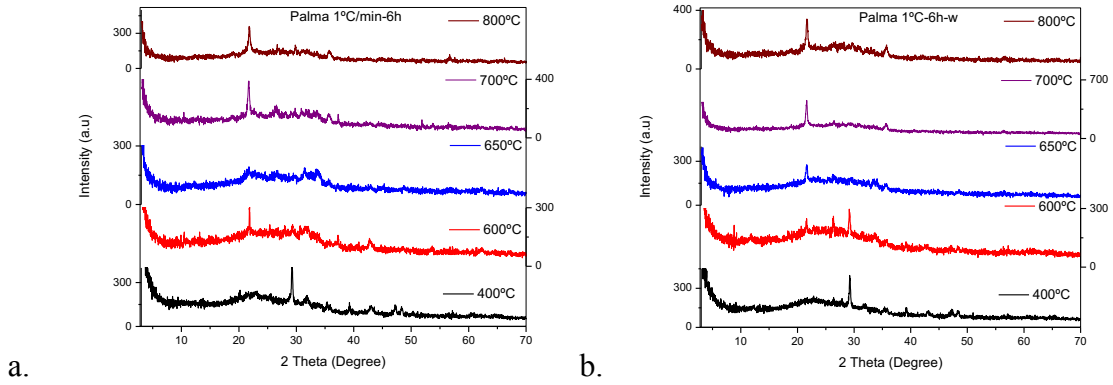
**Figura 7.15** Ceniza proveniente de Palma Africana, velocidad 10°C/min, 6h

(a) calcinada, (b) lavada postcalcinación.



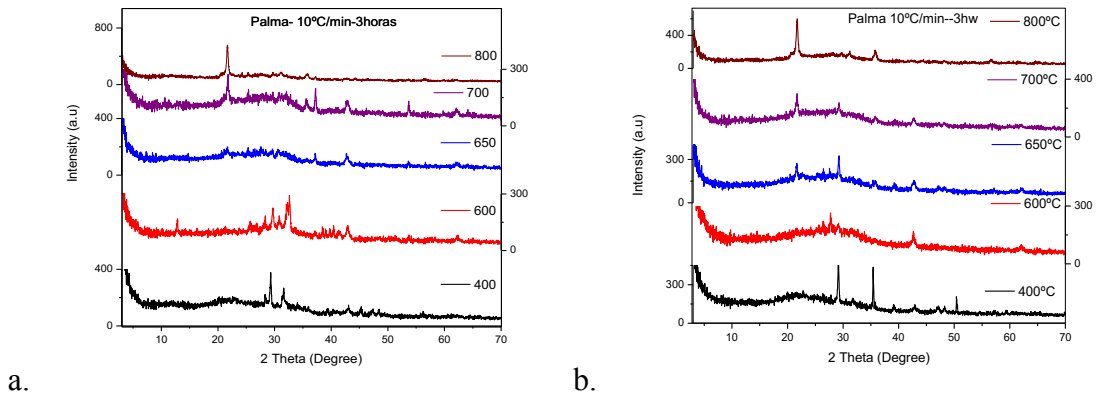
**Figura 7.16** Ceniza proveniente de Palma Africana, velocidad 1°C/min, 6h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.



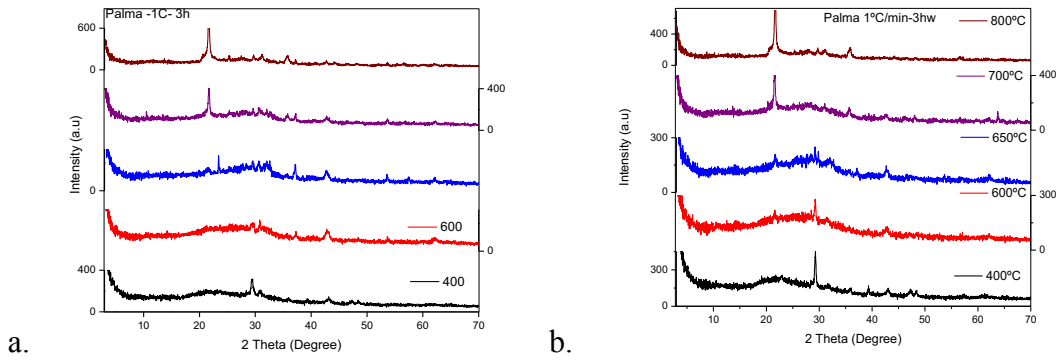
**Figura 7.17** Ceniza proveniente de Palma Africana, velocidad 10°C/min, 3h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.



**Figura 7.18** Ceniza proveniente de Palma Africana, velocidad 1°C/min, 3h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.

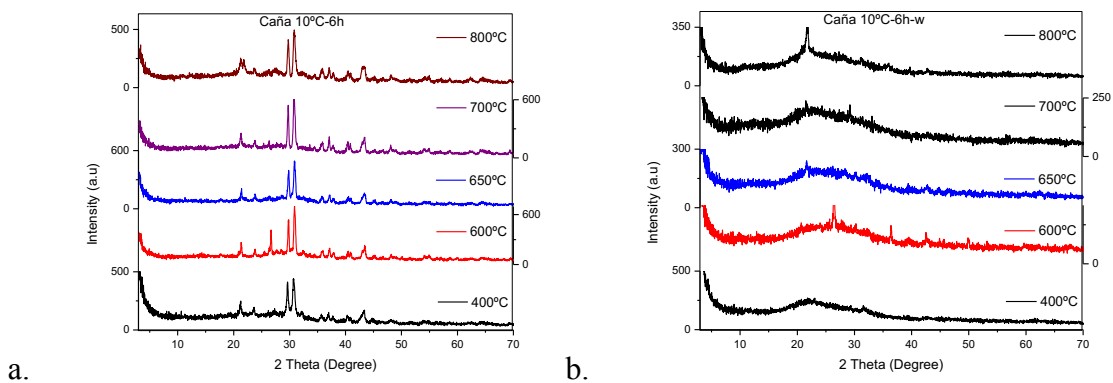


### Resultados de XRD para bagazo de caña

El efecto de la temperatura de calcinación, velocidad de calentamiento, tiempo de calentamiento y lavado de las cenizas se reporta a continuación:

**Figura 7.19** Ceniza proveniente de Bagazo de Caña, velocidad 10°C/min, 6h

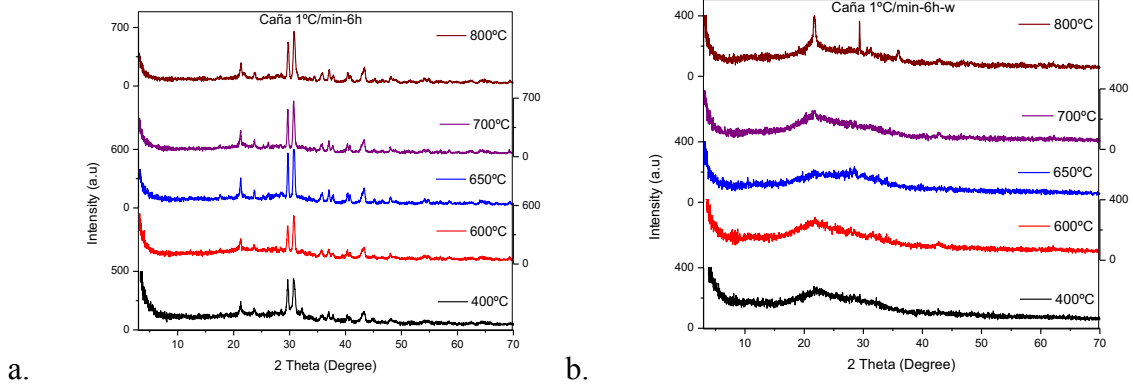
(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.





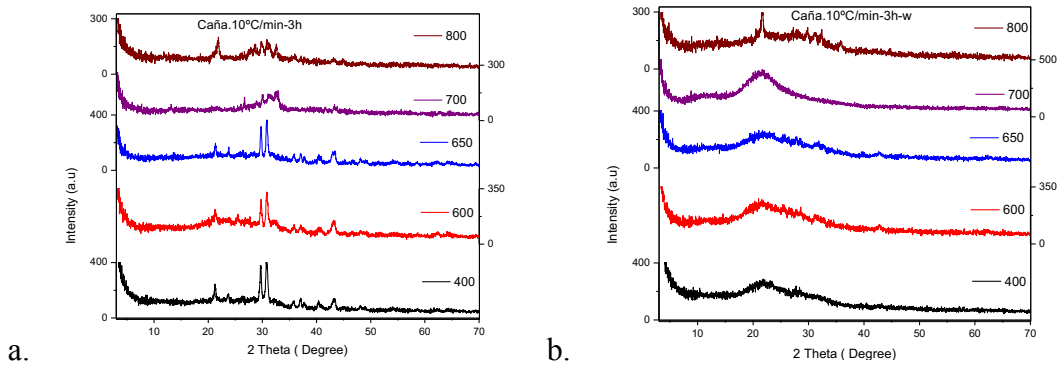
**Figura 7.20** Ceniza proveniente de Bagazo de Caña, velocidad 1°C/min, 6h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.



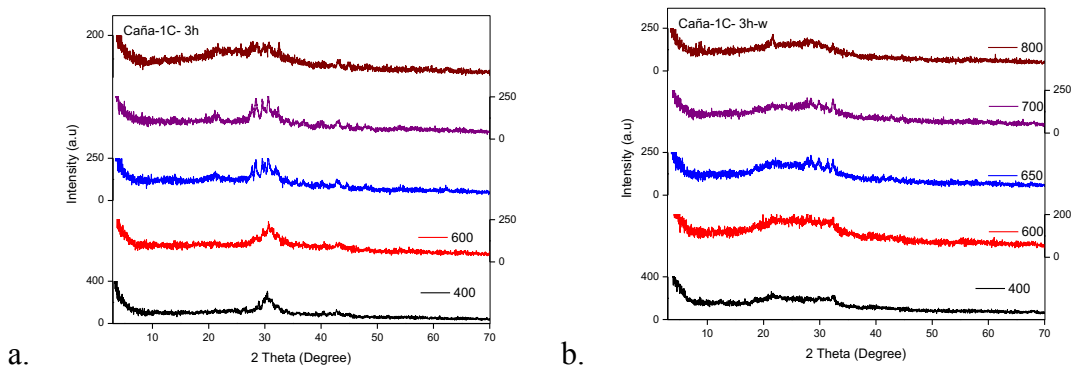
**Figura 7.21** Ceniza proveniente de Bagazo de Caña, velocidad 10°C/min, 3h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.



**Figura 7.22** Ceniza proveniente de Bagazo de Caña, velocidad 1°C/min, 3h

(a) calcinada , (b) lavada postcalcinación.



Los patrones de difracción muestran un contenido de sílica en el cual se presenta una fracción cristalina más evidente en las cenizas sin lavado previo, este aspecto es común a todas las biomásas calcinadas y aumenta en función del incremento de la temperatura, lo cual deja entrever como dicho incremento modifica estructuralmente la ceniza producida. Por su parte, se observa como el lavado ayuda a eliminar esta fracción cristalina, lo cual se puede explicar como la eliminación de las sales solubles presentes en la ceniza, que generalmente son elementos nocivos en las matrices de cemento hidráulico.

Con respecto a la rampa de temperatura se observa que al disminuir la velocidad (1°C/min), son más grandes los cristales y la ceniza de color gris más oscuro que respecto a velocidades altas (10°C/min), donde las cenizas son de color caramelo a beige.

Al analizar las difracciones de rayos X, se corrobora que para mayores temperaturas la cristalinidad aumenta, y con mayor tiempo de sostenimiento se observa que algunos picos disminuyen lo cual se puede asociar a picos de carbón cristalino. Al tener rampas lentas las

muestras presentan mayor cristalinidad en comparación con las rampas con mayor rapidez, esto puede deberse a que al tener una rampa más lenta favorece los procesos de cristalización derivados del reacomodamiento atómico al interior de la muestra.

### Contenido de sílica amorfa

La sílice amorfa se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$\%AS = \left( \frac{Total\ Area - Background\ Area}{Total\ Area} \right) * 100 \quad (Ec.3)$$

Se tomaron los datos a partir de la difracción de rayos X anteriormente mostradas, allí se puede evidenciar lo indicado en las figuras 7.23 a 7.28.

Figura 7.23 Palma africana calcinada

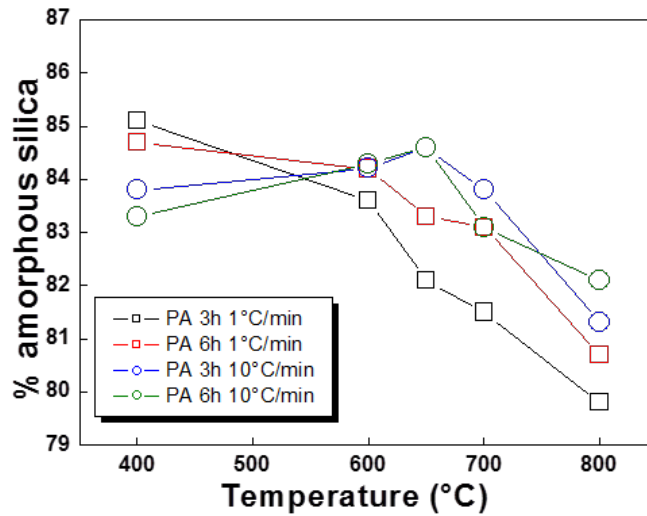


Figura 7.24 Palma africana calcinada y lavada

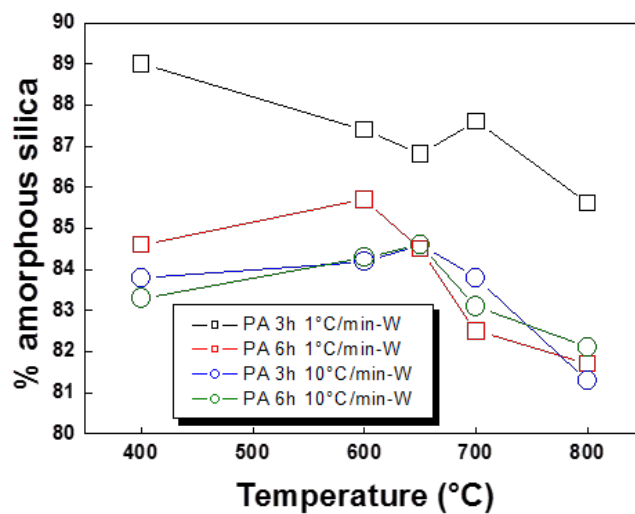


Figura 7.25 Bagazo de caña calcinada

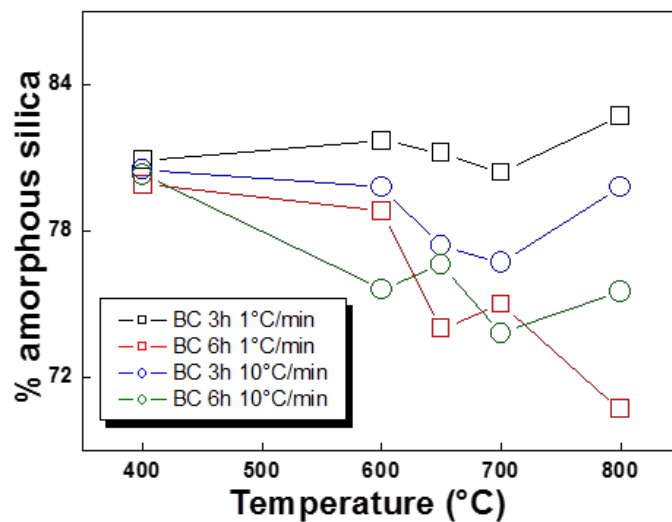


Figura 7.26 Bagazo de caña calcinado y lavado

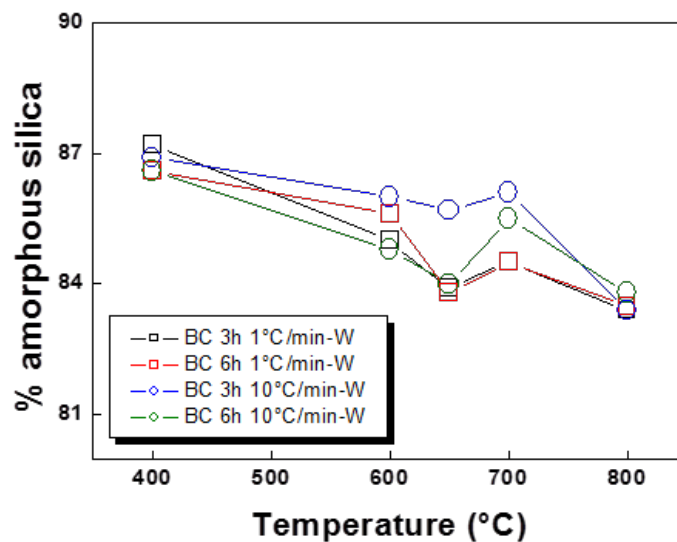
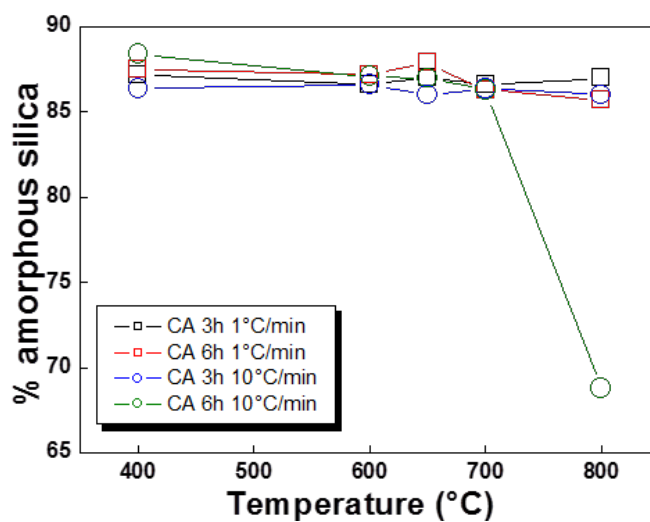
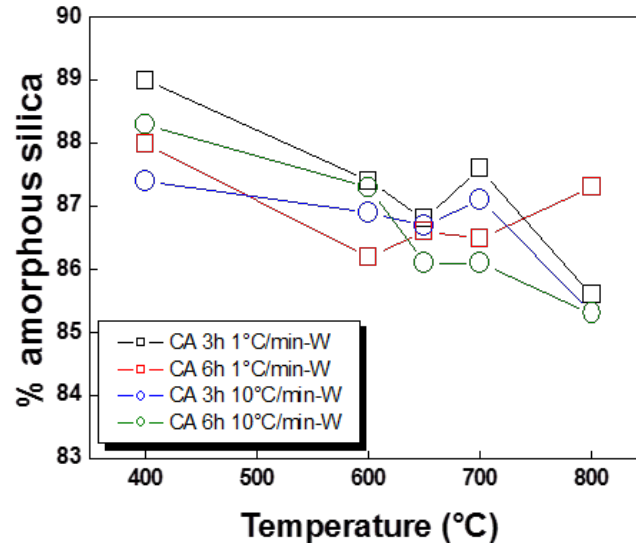


Figura 7.27 Cascarrilla de arroz calcinada



**Figura 7.28** Cascarilla de arroz calcinada y lavada



La combustión controlada incrementa el porcentaje de sílica amorfa en las cenizas, como se puede observar en la palma Africana, figuras 7.23 y 7.24, la influencia del lavado de las cenizas afecta positivamente el contenido amorfo para biomásas calcinadas a 3 horas 1°C/min incrementando en una fracción pequeña su contenido, lo cual deja entrever el efecto del lavado en la solubilidad de las sales.

Para el caso del bagazo de caña, figuras 7.25 y 7.26, el fenómeno indicado anteriormente se repite, pero esta vez afecta positivamente a todo el grupo de cenizas, lo cual demuestra una vez más la bondad del lavado y su efectividad en la generación de cenizas altamente amorfas.

Finalmente en las figuras 7.27 y 7.28 el fenómeno se vuelve a observar, mejorando el contenido amorfo de la ceniza de cascara de arroz, incluso a temperaturas del orden de 800°C.

Bajo estas consideraciones se indica que se podría plantear un tiempo de residencia de las biomazas en el horno más corto con una rampa de calentamiento más lenta, se señala además que la cantidad de sílice amorfa presenta variaciones importantes entre tiempos largos y cortos de la biomasa sometida a calcinación. Se opta por considerar apropiada la calcinación durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, debido a que las cenizas producidas en rampas lentas y largas de calentamiento, varían el color de la ceniza, aspecto indicado anteriormente, lo que permite establecer que rampas de calentamiento más lentas generan fracciones carbonosas que ennegrecen la ceniza, lo cual no ocurre con la rampa seleccionada.

#### **7.2.4 Análisis térmico de las cenizas**

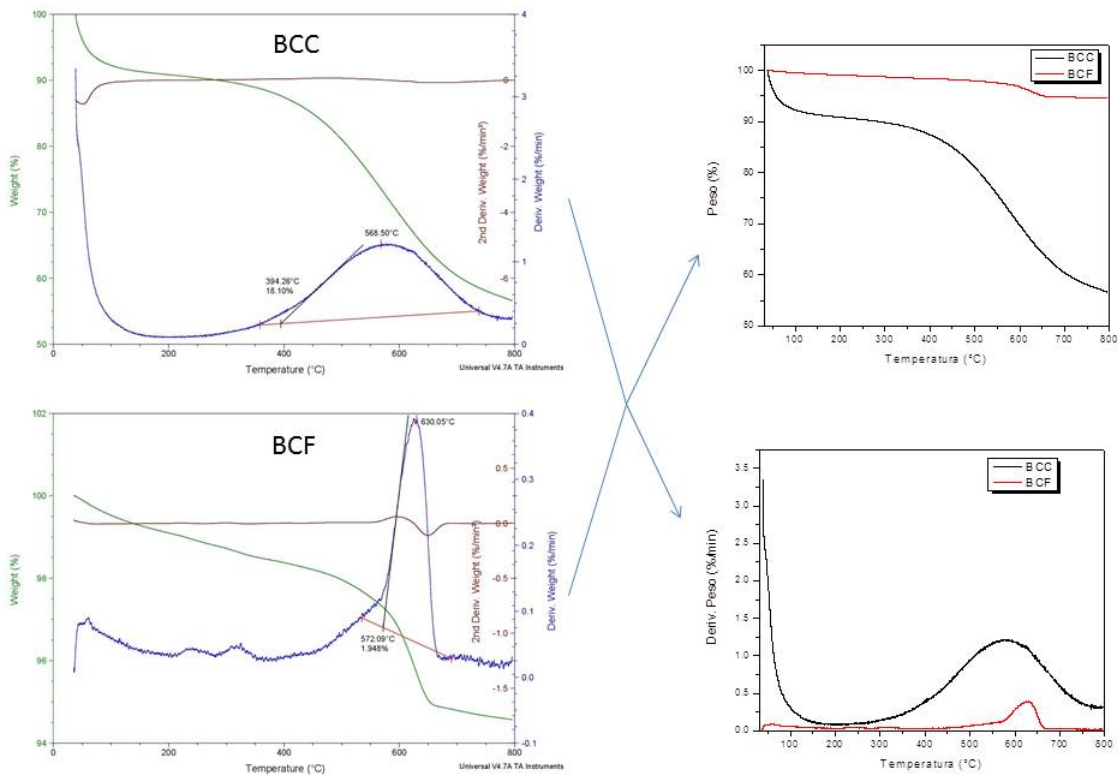
Se plantea la realización del análisis térmico para evaluar condiciones de fracción de material con combustión incompleta presente en las cenizas, para ello se evaluó la pérdida de masa en función de la temperatura, en una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar 800°C. El equipo utilizado es un TGA Q500 V6.7 Build203 en atmósfera de nitrógeno.

En la gráfica 7.29 se muestran las curvas termogravimétricas del bagazo de caña calcinado y el bagazo de caña de finca, allí se puede observar cómo se reporta una pérdida de masa mayor en el material calcinado, inicialmente se observa pérdida de agua y agua cristalizada alrededor de los 200°C, luego se observa en ambos casos como hay una reacción que puede estar asociada a la degradación térmica de elementos dentro de las cenizas, esta reacción es

mucho mayor para el caso de la ceniza de bagazo de caña de finca llegando a una temperatura del orden de los 630°. A partir de allí se observa la degradación total de la muestra dando como resultado material que se podría considerar con muy baja o nula fracción carbonosa.

También se puede observar como la velocidad de cambio de masa inicia y termina a una temperatura menor para el caso de bagazo de caña calcinado comparado con el bagazo de caña de finca.

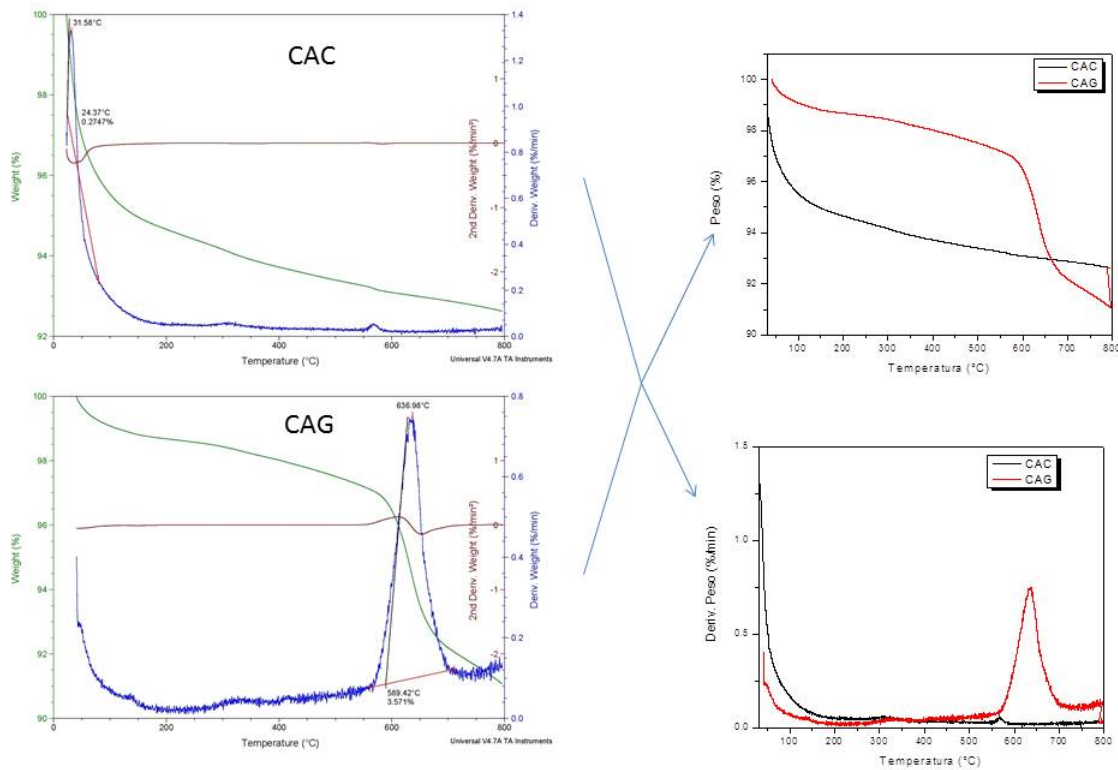
**Figura 7.29** TGA y DTG de cenizas de bagazo de caña calcinado y bagazo de caña gasificado





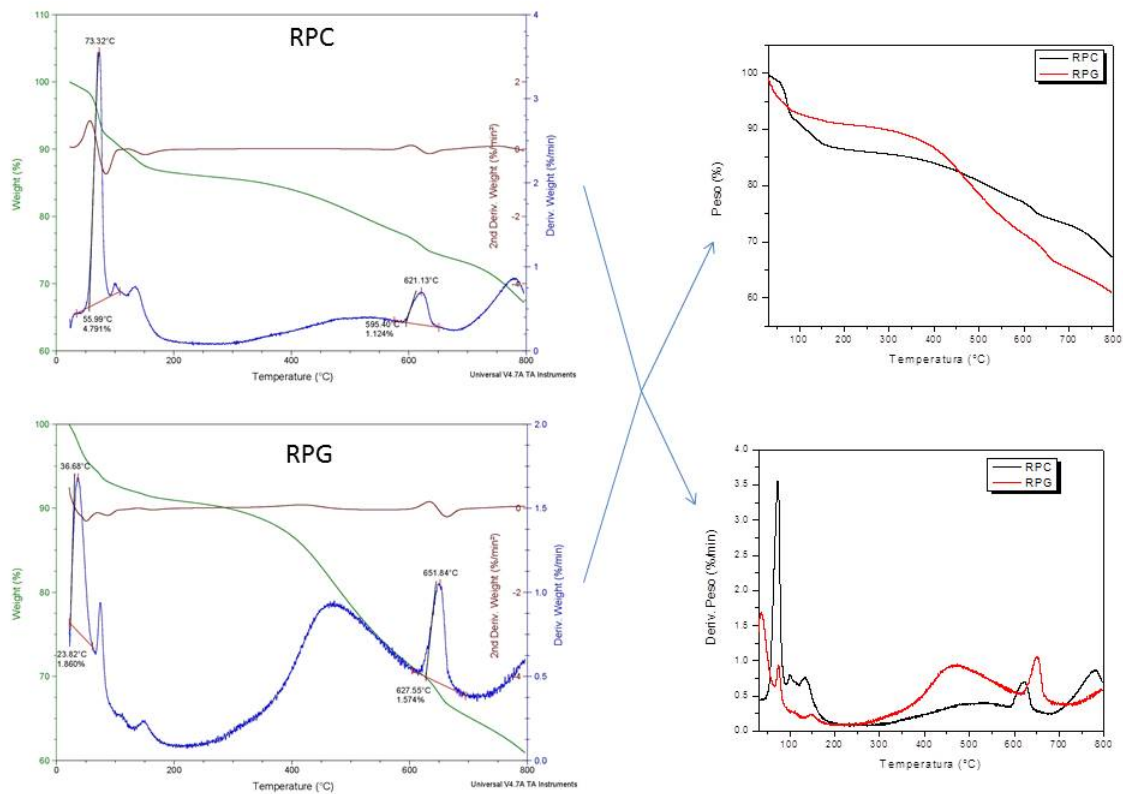
En la figura 7.30 se observa un comportamiento de pérdida de peso contrario al indicado en las cenizas de bagazo de caña, así mismo se muestra como la ceniza calcinada solamente elimina el agua fijada en su interior mientras que para el caso de la gasificada ocurre una velocidad de cambio de masa representativa en un pico máximo cercano a la temperatura reportada para el bagazo de caña. Aquí se podría inferir como la observación en la morfología de las cenizas, figura 7.6 y 7.9 donde se señalaba que podría presentarse una fracción carbonosa alta es acertado.

**Figura 7.30** TGA y DTG de cenizas de cascarilla de arroz calcinado y cascarilla de arroz gasificado



Para el caso del raquis de palma, figura 7.31 se observa una pérdida de peso muy similar en los dos procedimientos siendo representativo además la descomposición multietapa que se observa con productos intermedios no estables, lo cual se evidencia en la velocidad de pérdida de masa, siendo más alta para el caso del raquis gasificado, aspecto coincidente con el observado con la cáscara de arroz, y que refuerza el hecho morfológicamente presentado en la figura 7.8.

**Figura 7.31** TGA y DTG de cenizas de raquis palma calcinado y raquis de palma gasificado



### 7.3 Conclusiones

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos x y de absorción atómica, el proceso de lavado, retira sales solubles que se encuentran en la superficie de las cenizas. Este comportamiento refleja que un tratamiento económico puede ayudar de manera significativa a mejorar la calidad y capacidad de las cenizas, evitando efectos nocivos asociados al contenido de estas sales.

Se observa como el proceso de gasificación favorece la disminución del contenido de  $K_2O$  en la ceniza, consideración relevante, puesto que limita la afectación de este compuesto, permitiendo que en el contexto colombiano esta ceniza pase de no ser empleada a poder conformar una alternativa importante como adición activa, para ello se debe evaluar la posible reactividad álcali-árido, con el fin de confrontar lo señalado en la literatura en el sentido de que el material incluso con contenidos similares al  $K_2O$  hallado no es reactivo. (Awal and Shehu, 2013) (Mohammadhosseini & Yatim, 2017) (Thomas et al., 2017) (Awal, Hussin M, 1997).

Es recomendable la calcinación de los materiales lignocelulósicos a temperaturas cercanas a los  $400^{\circ}C$  durante un periodo de 6 horas, debido a que controlando la combustión se observa como se presenta una alta uniformidad en la morfología de las partículas, aumentando la superficie específica del conjunto. Así mismo, el tratamiento térmico que involucra esta temperatura genera cenizas que poseen un color que determina una mínima fracción carbonosa, aspecto por el cual se determinó que la ceniza obtenida a esta temperatura es potencialmente más interesante que la obtenida a temperaturas superiores.

Para el caso de las cenizas gasificadas se observan bastones los cuales están en una disposición morfológica diferente a la ceniza obtenida por calcinación, dichos bastones podrían indicar que se ha presentado sinterización en la muestra, lo cual conlleva a que se observe una velocidad de reacción más rápida, la que se puede observar en los DTG de las curvas de las biomásas previamente gasificadas a temperaturas pico superiores a los 600°C. Como se indicó anteriormente en el aparte 7.2.2, Figura 7.10, en este estudio la única ceniza que fue sometida a molienda fue la de bagazo de caña de finca (calcinación no controlada). Si bien es cierto, los resultados habrían sido más contundentes con el empleo de molienda posterior a la calcinación, se decidió no realizar este proceso en las otras cenizas para efectos de determinar aspectos como el tamaño y morfología de las partículas tal y cómo resultan de procesos de calcinación y gasificación. Si se hubieran sometido a esta acción mecánica, la reactividad puzolánica habría aumentado, no obstante se reitera que este no era el fin que perseguía la investigación.

Los resultados que muestra el ensayo de Fratini son divergentes con la absorción atómica y de hecho no son consistentes con los descritos en el capítulo 11, razón por la cual se indica que la actividad puzolánica descrita por este método es un parámetro comparativo que en algunos casos debe confrontarse con testigos de resistencia a compresión y con los resultados de absorción atómica.

Al respecto, se destaca el hecho que algunas biomásas evaluadas por el método Fratini no tendrían valor puzolánico, como es el caso de las biomásas gasificadas y del raquis de palma calcinado, aspecto no consistente con lo indicado en literatura. (J. Sousa-

Coutinho2007) (E. Villar et.al, 2011) (S. Delvasto et. al, 2011) (S.P. Reyes, et.al, 2009) (S. Sampieri et. al, 2011) (K. G. Satyanarayana et. al, 1986) (G.H.D. Tonoli et.al, 2011) (Chan Y-W,1997) (Bentur A, Alexander MG, 2000).

Se observa además que los resultados del ensayo de absorción atómica muestran el alto contenido de sílica de las biomásas descartadas por el método Frattini, factor que se demuestra en los resultados de las muestras de los cilindros a compresión reportados en el capítulo 11.

Como era de esperarse, la ceniza con mayor actividad puzolánica es la proveniente de la cascara de arroz.

Este trabajo aporta al conocimiento del proceso controlado de combustión de biomasa para residuos lignocelulósicos colombianos como fuente de generación de cenizas aptas para la producción de materiales de construcción. De igual manera se evaluó la potencialidad de las cenizas obtenidas por gasificación, aporte importante para el conocimiento nacional.

Finalmente, en el capítulo 12 de este trabajo se determinará la simulación del proceso de obtención del material a escala industrial.

Como parte adicional el trabajo realizado fue presentado en el AICHE 2014.

## 7.4 Bibliografía

- Mohammadhosseini, H., & Yatim, J. M. (2017). Microstructure and residual properties of green concrete composites incorporating waste carpet fibers and palm oil fuel ash at elevated temperatures. *Journal of Cleaner Production*, *144*, 8-21.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.168>
- Thomas, B. S., Kumar, S., & Arel, H. S. (2017). Sustainable concrete containing palm oil fuel ash as a supplementary cementitious material – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *80*(July 2016), 550-561.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.128>
- Tolosa, R. A., Jimenez-Obando, G., Arias, N. P., Cardona, C. A., & Giraldo, O. (2014). Cementitious Materials Reinforcement Using *Angustifolia kunth* Bamboo Fiber Covered with Nanostructured Manganese Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *53*(20), 8452-8463. <https://doi.org/10.1021/ie403958y>
- Tonoli, G. H. D., Santos, S. F., Savastano, H., Delvasto, S., Mejía de Gutiérrez, R., & Lopez de Murphy, M. del M. (2011). Effects of natural weathering on microstructure and mineral composition of cementitious roofing tiles reinforced with fique fibre. *Cement and Concrete Composites*, *33*(2), 225-232.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.013>
- Awal, A. S. M. A., & Hussin, M. W. (1997). The effectiveness of palm oil fuel ash in

preventing expansion due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete*

*Composites*, 19(4), 367-372. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00034-6)

Awal, A. S. M. A., & Shehu, I. A. (2013). Evaluation of heat of hydration of concrete containing high volume palm oil fuel ash. *Fuel*, 105, 728-731.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.020>

## **Capítulo 8**

### **Evaluación de fibras naturales como potencial refuerzo de matrices de cemento hidráulico**

#### **8.1 Sección experimental**

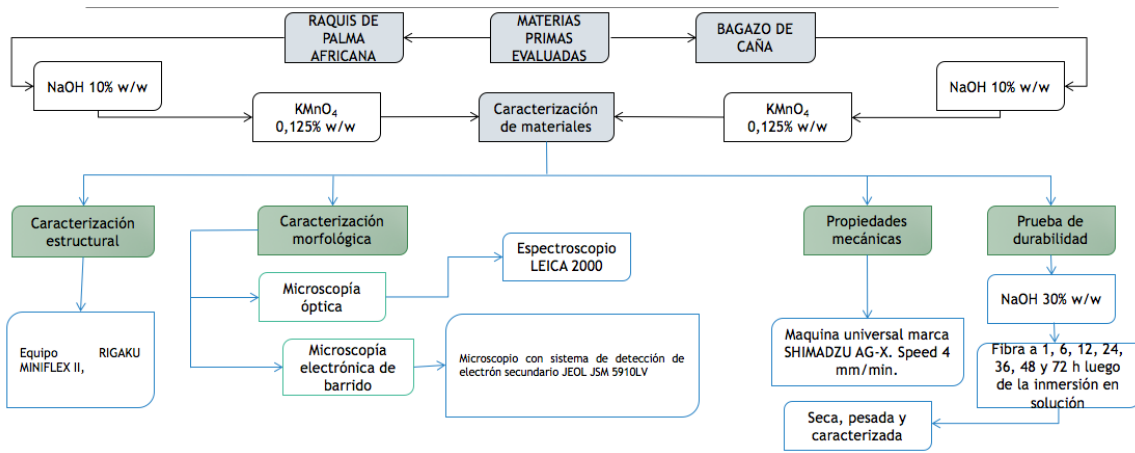
A continuación se determinan los aspectos fundamentales empleados para la caracterización de las fibras, cabe enfatizar, y tal y como se señaló en la sección 2 del presente documento, las fibras que se evaluaron en este trabajo fueron bagazo de caña y raquis de palma aceitera. Se buscó estudiar el proceso de extracción de las fibras, y analizarlas desde los aspectos físico, químico y mineralógico, con el fin de entender su estructura, analizar las condicionantes que afectan su comportamiento y establecer los parámetros aplicables a su modificación, buscando con esto evitar su degradación ante la exposición alcalina.

Igualmente se profundizó en el estudio de la respuesta mecánica de las fibras, determinando parámetros que permitieran prever su comportamiento y aporte en matrices con base cemento hidráulico. Seguidamente se tratan los aspectos indicados anteriormente.

En la figura 8.1 se muestra el diagrama de flujo donde se determina la estructura metodológica de análisis utilizado para la evaluación de las fibras estudiadas en el presente trabajo.



Figura 8.1 Diagrama de flujo de estructura metodológica para análisis de fibras



### 8.1.1 Proceso de extracción

A partir de diversos métodos reportados en la literatura, los cuales se indican en la sección 1 de esta tesis, se evaluó su viabilidad técnica y económica, con el fin de establecer cuál sería el más recomendable para emplear en este trabajo. A partir de esta aproximación, se hicieron diversas modificaciones con el objeto de encontrar la técnica adecuada desde la óptica de calidad de la fibra extraída. En las tablas 8.1, 8.2 y 8.3 se describen algunas técnicas empleadas, y finalmente se indica cual fue la que se implementó.

**Tabla 8.1 Desfibrado con empleo de autoclave**

<b>1. Empleo de autoclave.</b>	Descripción:	Se incluyó directamente la biomasa en el equipo de autoclave, sin pretratamiento alguno, se varió presión, tiempo y temperatura, buscando la desintegración de la celulosa, hemicelulosa y lignina, se sometió la fibra a lavado en agua normal, secado en condiciones de temperatura ambiente y posterior desfibrado, se observaron y analizaron resultados.		
		<b>Técnica empleada</b>	<b>Condiciones de la extracción</b>	<b>Resultados y conclusión</b>
	Primera corrida	a. Desfibrado de palma de aceite	Presión: 28 PSI Temperatura: 130°C Tiempo: 30 Min Peso inicial: 777 g Peso final: 769,7 g	La vena central no es suficientemente blanda para poder ser desfibrada, se torna de un color café, por acción del tratamiento. Se registra una pérdida de peso del 0,94%.
	Segunda corrida	a. Desfibrado de palma de aceite	Presión: 28 PSI Temperatura: 130°C Tiempo: 1 hora Peso Inicial: 309,5 g Peso Final: 303 g	La vena central aún no es suficientemente blanda para poder ser desfibrada, se torna de un color café, por acción del tratamiento. Se registra una pérdida de peso de 2,1%. En vista que los resultados no fueron del todo alentadores, se descarta introducir la fibra de palma de aceite completa en la autoclave sin previo tratamiento.
	<b>Desfibrado de bagazo de caña.</b>			
	Descripción:	Para este material se reduce la presión y la temperatura en vista a que es mucho más blando que el raquis, con ello se buscaba que no se presentara daño en la fibra.		
		<b>Técnica empleada</b>	<b>Condiciones de la extracción</b>	<b>Resultados y conclusión</b>
	Primera corrida	b. Desfibrado de bagazo de caña	Presión: 11 PSI Temperatura: 110°C Tiempo: 20 min Peso Inicial: 84,3 g Peso Final: 81,7 g	El bagazo sufre una pérdida de peso del orden de 3,08% y no cumple con las condiciones necesarias para ser desfibrado, no hay cambio en su tonalidad.
	Segunda corrida	b. Desfibrado de bagazo de caña	Presión: 11 PSI Temperatura: 110°C Tiempo: 30 min Peso Inicial: 67,2 g Peso Final: 65 g	El material sufre una pérdida de peso del 3,27%, y no cumple con las condiciones necesarias para ser desfibrado, no hay cambio en su color. Teniendo en cuenta que las condiciones en que queda la fibra no son apropiadas, se descarta la utilización de este método sin pretratamiento previo.

**Tabla 8.2 Inmersión en solución básica con autoclave y presión mecánica**

<b>Inmersión en solución básica con autoclave y presión mecánica</b>			
Lugar:		Instituto de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales	
Se someten las fibras a una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) en agua, en una concentración del 5%.			
Procedimiento 1	Muestra con aplicación directa de NaOH marca Merck, 99% de pureza, todo sometido a autoclave, se lava, se seca en horno y se somete a presión mecánica para iniciar el desfibrado.		
Procedimiento 2	Muestra inmersa previamente por un tiempo determinado, en una solución de NaOH, posteriormente se lleva a autoclave, se lava, se seca en horno y se somete a presión mecánica para iniciar el desfibrado.		
Condiciones para la preparación de la fibra:	Solución de Hidróxido de Sodio en agua en (NaOH) al 5%. Relación peso/volumen 1:10. Muestra previamente sometida a tratamiento NaOH en un intervalo de 1 hora		
<b>Desfibrado de palma de aceite. Muestra + NaOH en autoclave.</b>			
Se utilizó el raquis pasado inicialmente por prensa hidráulica para minimizar la dureza.			
<b>Técnica empleada</b>		<b>Condiciones de la extracción</b>	<b>Resultados y conclusión</b>
Primera corrida	Desfibrado de palma de aceite. Muestra + NaOH en autoclave.	Cantidad: 20 g de fibra en 180 ml de solución Temperatura: 115°C Tiempo: 30 min Lavados: 6 con agua destilada después de inmersión y autoclave Secado: 24 horas a 60°C Peso Final: 12.461 g	La fibra al ser pasada por prensa hidráulica perdió resistencia y las condiciones de secado en horno no favorecieron la calidad de la fibra para el fin que se requiere, la pérdida de peso de la fibra fue del orden del 37,7%.
Segunda corrida	Desfibrado de palma de aceite. Muestra + NaOH en autoclave.	Condiciones iniciales: 20 gr de fibra en 180 ml de solución Temperatura: 120° C Tiempo: 1 hora Lavados: 6 con agua destilada después de inmersión y autoclave Secado: 24 horas a 60°C Peso Final: 12.014 g	Al igual que con la primera corrida, la fibra al ser pasada por prensa hidráulica perdió resistencia y las condiciones de secado en el horno no favorecieron la calidad de la fibra que se requiere, el hidróxido de sodio a tan alta temperatura degrada la fibra. Se observa una disminución de peso del 39,93%
<b>Desfibrado de palma de aceite. Muestra previamente sometida NaOH (1 hora), posteriormente en autoclave</b>			
Se utilizó el raquis pasado inicialmente por prensa hidráulica para minimizar la dureza.			
<b>Técnica empleada</b>		<b>Condiciones de la extracción</b>	<b>Resultados y conclusión</b>
Desfibrado de palma de aceite. Muestra previamente sometida NaOH (1 hora), posteriormente en autoclave		Peso inicial: 100 g Temperatura: 120°C Tiempo: 1 hora Secado: 24 horas a 60°C Peso Final: 81,995 g	Se torna un color café y su extracción aún se dificulta debido a la dureza que conserva el nervio central de la hoja, las pocas fibras que se logran secar se encuentran quemadas debió a la temperatura del horno. Se registra una pérdida de peso de 18,01%.
<b>Desfibrado de palma de aceite. Muestra sin pre-tratar, llevada a autoclave</b>			
Se utilizó el raquis pasado inicialmente por prensa hidráulica para minimizar la dureza.			
<b>Técnica empleada</b>		<b>Condiciones de la extracción</b>	<b>Resultados y conclusión</b>
Desfibrado de palma de aceite. Muestra sin pre-tratar, llevada a autoclave		Peso inicial: 20,559 g Temperatura: 120°C Tiempo: 1 hora Secado: 24 horas a 60°C Peso Final: 17,204 g	El raquis aún no es suficientemente blanda para poder ser desfibrado, se torna de un color café, por acciones de la temperatura. Se registra una pérdida de peso de 16,32%, se descarta introducir la fibra completa y sin previo tratamiento.
<b>Desfibrado de Bagazo de caña. Muestra + NaOH en autoclave</b>			
Condiciones de la primera corrida.		Condiciones iniciales: 20 g de fibra en 180 ml de solución Temperatura: 120°C Tiempo: 1 hora Lavados: 4 con agua destilada después de inmersión y autoclave Secado: 24 horas a 60°C Peso Final: 17,998 g	Este tipo de tratamiento para el bagazo de caña no generó resultados, la fibra con el Hidróxido de Sodio a tan altas temperatura la degrada completamente y el secado la vuelve en una masa sin posibilidad alguna de desfibrar. Se registra una pérdida de peso de 12,46%.
<b>Desfibrado de bagazo de caña. Muestra previamente sometida NaOH (1 hora), posteriormente en autoclave</b>			
Peso inicial: 20,125 g Temperatura: 120°C		No hay posibilidad de extracción, el secado en el horno quemó la fibra, Se registra una pérdida de peso de 43,84%.	
<b>Bagazo de caña. Muestra sin pretratar, llevada a autoclave</b>			
Peso inicial: 20,148 g Temperatura: 120°C Tiempo: 1 hora		Sufrir una pérdida de peso 6,98% y no cumple con las condiciones necesarias para ser desfibrada, se torna un color más amarillo. Se descarta introducir la fibra sin previo tratamiento.	

**Tabla 8.3 Inmersión en solución básica**

<b>3. Inmersión en solución básica</b>	Lugar: Instituto de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.	
	Procedimiento: Se sometieron las fibras a una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) en agua, en una concentración definida, se variaron los tiempos de inmersión, se sometió a lavado, secado en condiciones de temperatura ambiente y posterior desfibrado. Se observaron y analizaron resultados.	
	<b>Desfibrado de Palma de aceite</b>	
	Condiciones: Hidróxido de Sodio al 5% 16 lt de Agua 80 gr de NaOH	La palma fue cortada a la mitad y en trozos, buscando que la fibra extraída sea lo más larga posible y evitando procesos mecánicos que afecten su calidad y resistencia.
	El raquis de la palma de aceite fue sumergido en 16 lt de solución, se probaron diferentes tiempos de inmersión y se concluyó luego de múltiples experimentos que el tiempo adecuado es del orden de 72 horas, facilitando la extracción manual con ayuda de un cepillo de cerdas metálicas, y secado a temperatura ambiente, según los requerimientos necesarios. El método resultó ser el más efectivo por no ocasionar daños a la fibra, lo cual mejora su apariencia y no afecta la resistencia.	
	<b>Desfibrado de Bagazo de Caña</b>	
	Para la extracción de fibra del bagazo de caña de azúcar se requiere:	Hidróxido de Sodio al 5% , 18 lt de Agua, 90 gr de NaOH
	El bagazo fue sumergido en los 18 lt de Solución, se probaron diferentes tiempos de inmersión de la fibra en solución y se concluyó luego de múltiples experimentos que el tiempo adecuado era del orden de 24 horas, tiempo que resultó adecuado porque facilitó la extracción de manera manual, que termina con ayuda de un cepillo de cerdas metálicas, y secado a temperatura ambiente. Resultó ser el más efectivo por no ocasionar daños a la resistencia de la fibra.	

Finalmente, la técnica más apropiada, fue la siguiente:

Se trabajó en especímenes de aproximadamente 40cm a 50 cm de longitud, se empleó la técnica de modificación por mercerización, colocando en suspensión las materias primas en una relación al 10% Peso/Volumen, en una solución que contenía 5% Peso/Volumen de hidróxido de sodio durante 24 horas, después se realizó el deshilado de las mismas, el lavado de las fibras ya deshiladas se realizó con agua de grifo. Finalmente se secaron, para lo cual se empleó temperatura ambiente.

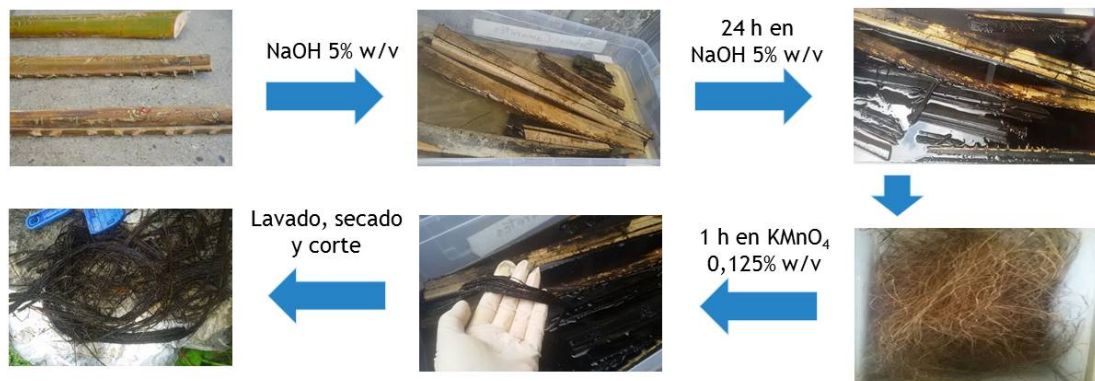
Por otra parte, considerando el hecho que se plantea la implementación a escala industrial del proceso, se evaluó la posibilidad de reúso de la solución de hidróxido de sodio, puesto que este material es el que más encarece dicho proceso. Se logró reutilizar la solución 5 veces, con lo que se logra disminuir el costo del reactivo a la quinta parte.

Se indica también que, el proceso se estandarizó para los dos tipos de fibras evaluadas en el presente trabajo. Sin embargo se quiere destacar que debido a la fragilidad de la fibra de

bagazo, ella se sometió a tratamiento alcalino a partir del segundo reuso, con parte de la solución en la que se sometió en primera instancia el raquis de palma, momento en el cual se inició en ella la inmersión en la solución alcalina.

En la figura 8.2, se muestra el proceso de manera esquemática para la fibra de raquis de palma.

*Figura 8.2* Proceso de extracción de fibras de raquis de palma



### 8.1.2 Modificación de la superficie de la fibra

La modificación de la superficie se realizó de acuerdo al método que se empleó en el artículo propuesto por Tolosa et. al. (Tolosa R.A 2014), allí se planteó el recubrimiento con permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) en diferentes concentraciones, las cuales se evaluaron y se determinó finalmente la mejor.

La fibra se recubrió en un proceso en el que se realizó una solución de KMnO<sub>4</sub> al 0,125%, por 0,1 lt de agua, allí se colocaron las fibras y se mantuvo en agitación la solución por un periodo de una hora, posterior a eso se lavaron con agua y se pusieron a secar a temperatura ambiente, la parte final de la figura 8.2 muestra el producto de este proceso.

## **8.2 Caracterización de las fibras**

### **8.2.1 Caracterización física**

Se adelantó mediante caracterización morfológica, para lo que se empleó microscopía electrónica de barrido. Para realizarla se utilizó un equipo JEOL JSM 5910LV. Microscopio con sistema de detección de electrón secundario, operado a 15 kV en alto modo de vacío. Se llevó a cabo en el laboratorio de microscopía ubicado en la Universidad de Caldas.

### **8.2.2 Caracterización Química**

#### **a. Determinación de composición de celulosa, lignina y Hemicelulosa**

Los análisis de composición química fueron realizados en la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales. Más específicamente en el Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Bloque T, campus la Nubia

#### **b. Prueba de durabilidad**

Este ensayo se realizó en las fibras obtenidas a partir de la materia prima y sus respectivas fibras modificadas por medio del tratamiento químico, con el objetivo de observar el comportamiento de durabilidad de estos materiales en una solución alcalina fuerte, simulando y acelerando las condiciones agresivas de la matriz cementicea. Las fibras se sumergieron en NaOH (Merck, 99% de pureza) al 30% (p/v) a diferentes tiempos de inmersión en la solución, obteniéndose imágenes de la morfología mediante microscopía

óptica y difractogramas de rayos x a 1 h, 24 h y 72 h. Adicionalmente se obtuvieron micrografías SEM a la primera hora y las 72 horas de inmersión en la solución.

La evaluación de la durabilidad se llevó a cabo en los laboratorios de materiales nanoestructurados y funcionales ubicados en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y el laboratorio de microscopía ubicado en la Universidad de Caldas.

### **8.2.3 Caracterización estructural**

Se realizó en un equipo RIGAKU MINIFLEX II, radiación de Cu K $\alpha$  at 30 kV y 15 mA con una velocidad de 2° (2 $\theta$ ) min<sup>-1</sup>, y una amplitud de 0.02° (2 $\theta$ ) y rango de 5° a 35° (2 $\theta$ ).

Se llevó a cabo en el laboratorio de materiales nanoestructurados y funcionales ubicado en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

### **8.2.4 Caracterización morfológica**

Se adelantó esta actividad en un microscopio Leica 2000. Este equipo permitió establecer parámetros, tanto de la configuración topográfica como tipológica de las fibras.

### **8.2.5 Caracterización mecánica**

Una vez extraída la fibra se calculó la Resistencia a tracción. Para conocer la capacidad mecánica de las fibras, se evaluó esta propiedad, a partir de 3 tipos de fibras en función de su diámetro, ellas se denominaron: Fibras delgadas de Palma (PAA), fibras gruesas de Palma (PAB), fibras gruesas de Bagazo (BC). El diámetro se obtuvo con ayuda de

microscopía electrónica de Barrido (SEM) del laboratorio de microscopía de la Universidad de Caldas y con micrómetro del laboratorio de polímeros de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, el cual se encontraba debidamente calibrado.

Una vez calculado el diámetro, se procedió al montaje de la probeta, el cual se realizó de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM C1557 “*Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers*”. Para realizar la probeta se empleó cartón paja y adhesivo epóxico y se siguieron los lineamientos indicados en la norma.

Se ensayaron, de acuerdo a la prueba estándar para resistencia a tracción, 90 probetas, 25 para cada uno de los tipos de fibra indicados anteriormente (PAA, PAB y BC) y 15 para cada uno de estos tipos, con recubrimiento de  $\text{KMnO}_4$ . El ensayo se realizó cumpliendo lo indicado en la norma ASTM C1557. La prueba consistió en aplicar una carga de tracción constante de 4 mm/s hasta que la fibra presentara la falla. Los datos que arroja la prueba son fundamentales para entender el comportamiento tensional, su módulo de Young y su aporte a la capacidad de respuesta dúctil del compuesto en el que ellas se insertarán.

Se empleó una Máquina universal marca SHIMADZU AG-X. Speed 4 mm/min, allí se evaluó la resistencia a tracción de las fibras y se determinó el módulo de Young.

## **8.3 Resultados**

### **8.3.1 Caracterización física**

En las fotografías de microscopía electrónica de barrido y ópticas se pueden observar los aspectos relevantes de las fibras, su estructura de microfibrillas, común a la mayoría de



especies vegetales, que está conformada por polímeros de cadena larga en conjunto con celulosa, hemicelulosa y lignina (Simbaña A 2011). Este entramado de células le aporta a la planta la resistencia mecánica ante las condiciones del ambiente (Leal A, Nascimento J, 2006)

En este entendido, y como se indicó en la sección 5 de este documento el bagazo de caña y el raquis, son los elementos objeto de evaluación de este trabajo. El raquis es la vena central de la hoja de la planta. La figura 8.3 muestra la plantación de palma de aceite (a), la hoja, de la cual se extrae la vena central que es el raquis (b) y un acercamiento a la vena sin hojas o raquis (c).

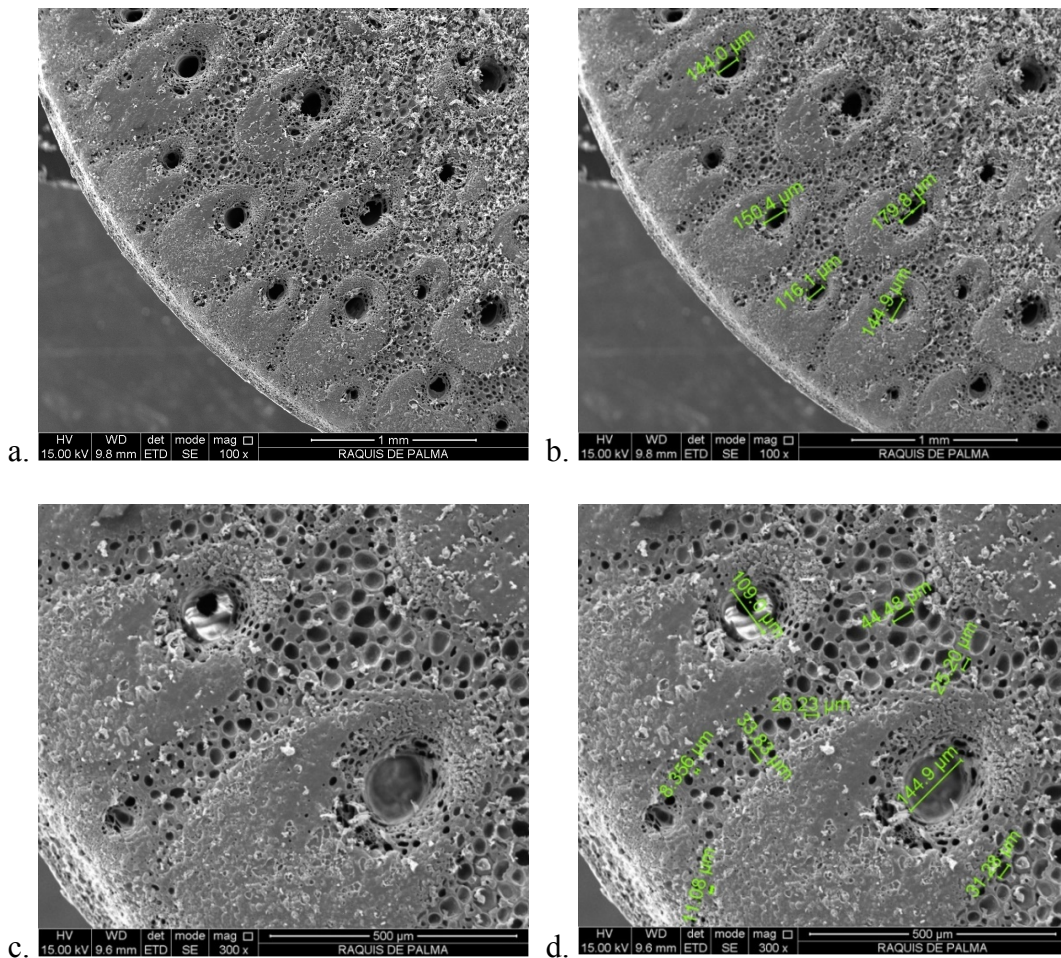
**Figura 8.3** Obtención y extracción del raquis de palma de aceite

a. Tomado de Fedepalama, b. Tomado de palmicultura orgánica.



En las figuras 8.4, 8.5 y 8.6 se pueden observar fotografías por microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de las fibras evaluadas antes de ser sometidas a cualquier tipo de tratamiento. Para el caso de raquis de palma, la estructura de la planta se muestra compacta en la zona donde se encuentra concentrado el parénquima, con algunas obturaciones (fig 8.4.a), de las cuales se puede observar el tamaño (fig.8.4.b). A una escala ampliada, se ve en mayor detalle que estas obturaciones forman celdas aún más pequeñas (figuras 8.4.c y 8.4.d), aspecto que es más evidente en las figuras 8.4.e y 8.4.f.

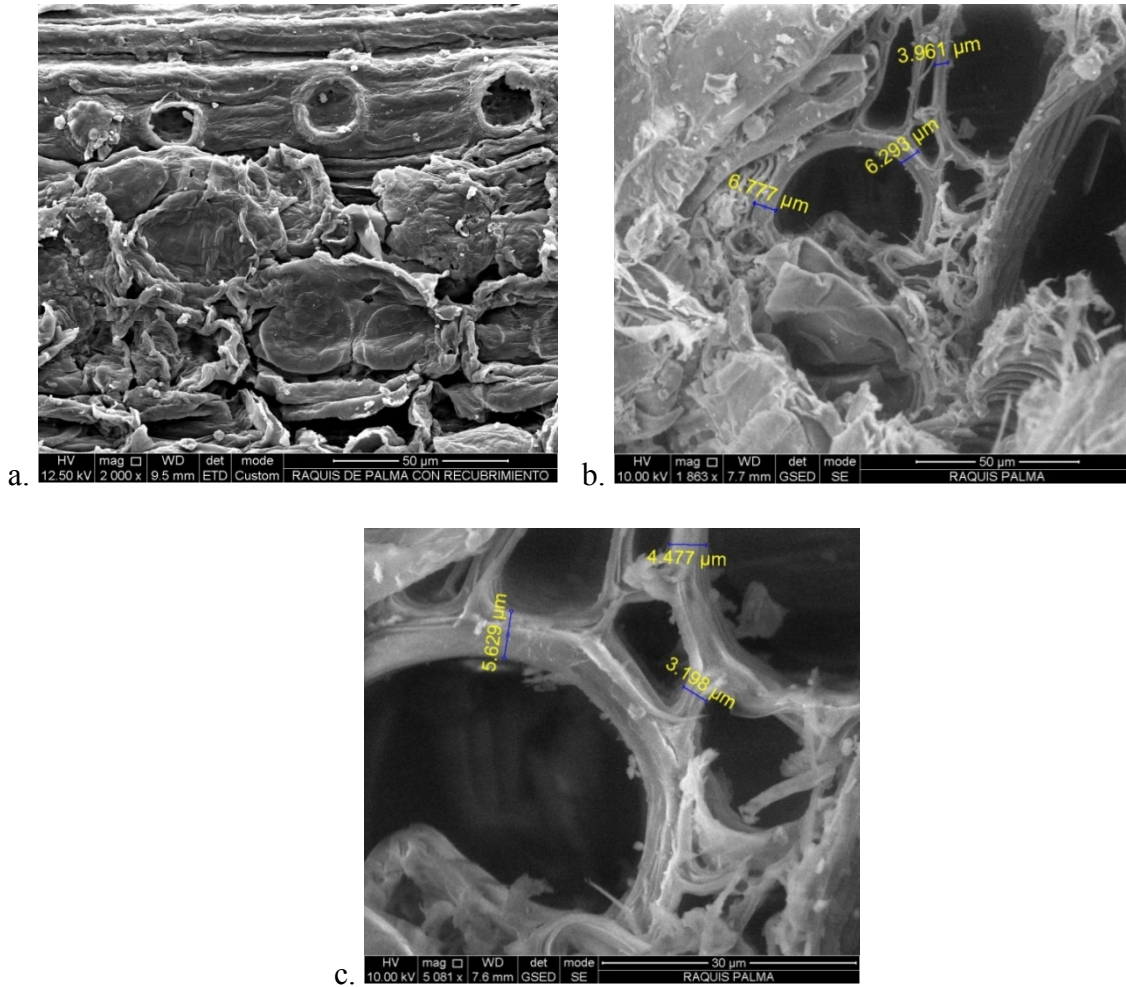
**Figura 8.4** Sección transversal del raquis de palma



También se puede notar la relación de los diámetros internos de los lúmenes, así como el espesor de la pared lignocelulósica. Para el caso del raquis, estos valores son variables, esto se debe en esencia a la conformación irregular de las estructuras vegetales, y es más común en los residuos lignocelulósicos, los cuales han sido sometidos generalmente a procesos mecánicos. En las figuras 8.5 a, 8.5.b y 8.5 c, se puede observar claramente lo que se acaba de indicar. Allí se puede ver la irregularidad de la estructura de los lúmenes y la diferencia de tamaños de los diámetros internos, el espesor de la pared es del orden de 5  $\mu\text{m}$ .

La relación entre la densidad de células y zona de contacto entre ellas es relevante, porque estos elementos de interconexión aportan a la capacidad de la fibra. Tal y como lo reporta Arsène et. al., las paredes de las fibras están a su vez formadas por microfibrillas que conformarían el esqueleto que soporta la fibra (Vicente Amigó Borrás 2011) (Arsène M-A, Bilba K, 2011). Esto se puede refrendar en lo que se observa en la figura 8.5.

**Figura 8.5** Estructura de células unitarias del raquis de palma

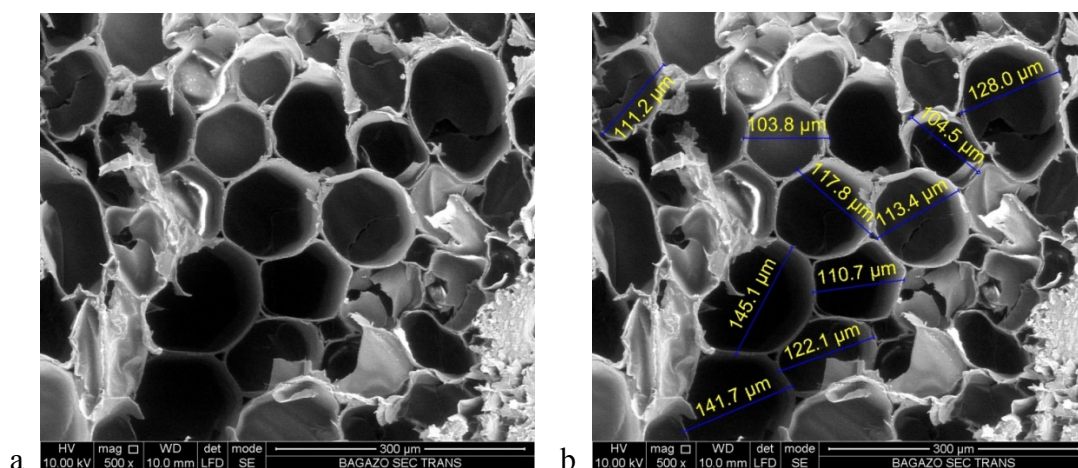


Por su parte, el bagazo de caña tiene una configuración que muestra una estructura del lumen más regular, con diámetros promedio del orden de 110 µm, con una pared lignocelulósica muy delgada y con puntos de contacto que dejan espacios entre microfibras. Las figuras 8.6.a y 8.6.b representan esquemáticamente esta condición.

La configuración de la estructura de las dos fibras es diferente. Esa condición explica la dureza propia de la planta, el raquis es una estructura más compacta y firme comparada con

el bagazo de caña. Así mismo, se señala que la estructura lignocelulósica de la pared es la que se debe vencer con el tratamiento alcalino.

**Figura 8.6** Estructura de células unitarias del bagazo de caña



### 8.3.2 Caracterización Química

### 8.3.3 Determinación de composición de celulosa, lignina y Hemicelulosa

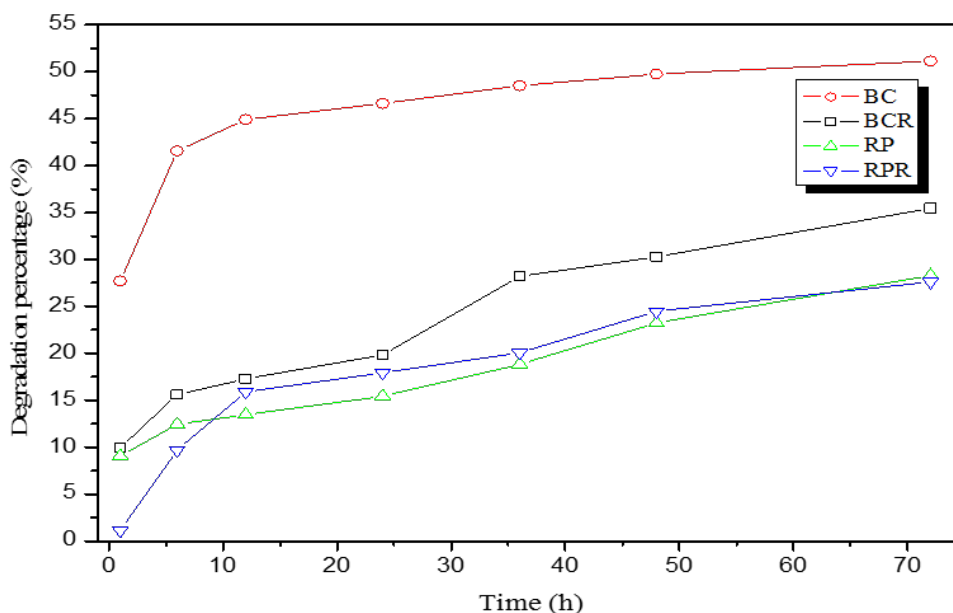
La caracterización se muestra en la tabla 8.4.

**Tabla 8.4** Composición química de las biomásas

Ítem	Cascarilla de Arroz	Raquis de Palma	Bagazo de caña
Humedad	11.00	50.00	75.00
Extractos*	7.00	15.59	8.00
Celulosa*	40.00	41.98	34.80
Hemicelulosa*	16.00	23.12	28.96
Lignina*	26.00	17.32	22.62
Cenizas*	11.00	1.99	5.62
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

## ▪ Cinética de la degradación

Figura 8.7 Cinética de degradación de fibras



El porcentaje de degradación mayor es para el bagazo de caña. Para poder dar una explicación a estos procesos de degradación de los materiales lignocelulósicos, es de interés entender los procesos individuales de la hidrólisis de sus componentes. La hemicelulosa es atacada en los enlaces éster presentes en ella por especies básicas, aumentando el carácter hidrófilo y mejorando su solubilidad (Quintero et. Al, 2008). Por otra parte, la lignina es insoluble generalmente en cualquier solvente, exceptuando ciertos enlaces entre monómeros de lignina solubles por las bases (Jaramillo, Naranjo and Cardona, 2012). Teniendo en cuenta esto, se observa que la figura 8.7 muestra una fase exponencial donde posiblemente se disuelva la hemicelulosa y la lignina por hidrólisis de los esteres acéticos a la ruptura de los enlaces de hidrogeno intermoleculares entre las moléculas de la celulosa

(Cardona, Marulanda and Young, 2004), lo cual conduce también a una disminución de la masa total de las fibras.

También se observa que el bagazo de caña sigue teniendo una pérdida de peso en menor escala pero que sigue con respecto al tiempo y muy posiblemente sea debido a la descomposición por parte de la celulosa, la cual se observa en la figura 8.5, donde a las 24 horas aumenta el porcentaje de cristalinidad. Fue reportado que la cristalinidad aumenta debido a la conversión entre fases cristalinas en donde exponen que un aumento del porcentaje de cristalinidad causado por la remoción de lignina y hemicelulosa, lo que conduce a un mejor empaquetamiento de las cadenas de celulosa (Moncada, 2012).

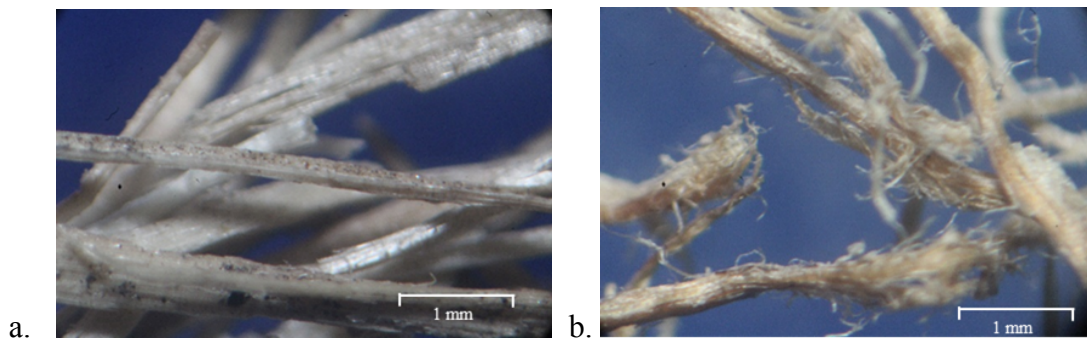
En la figura 8.6 también se puede observar como es el comportamiento de las fibras recubiertas de bagazo de caña. Hay una reducción considerable del porcentaje máximo de degradación con respecto al peso y muestra un desempeño diferente del material sin realizar el tratamiento químico. Esto se puede explicar debido a que la reacción de oxidación entre los carbohidratos y el  $\text{KMnO}_4$  es catalizada en medio básico y se desarrolla a través de dos etapas distintas, como lo describe Arias (Arias et al., 2013). La primera etapa se caracteriza por la formación de intermediarios de la reacción: superficies verdes inestables (Superficie de carbohidratos- $\text{Mn}_6\text{O}_4^{2-}$ ), y azul (Hidratos de carbono superficial- $\text{Mn}_5\text{O}_4^{3-}$ ). La segunda etapa corresponde a la descomposición de tales productos intermediarios para dar lugar a los productos finales de la oxidación siendo estos derivados cetoácidos y manganeso coloidal soluble (IV). Teniendo en cuenta este mecanismo de óxido-reducción del permanganato de potasio, el óxido de manganeso soportado en la

superficie de la fibra puede proteger la fibra de medios alcalinos como lo es la matriz cementicia.

Law (Law et al., 2007) reportó la presencia de sílice y otros metales en la estructura de las fibras de palma africana, donde revela como interfieren estos en los procesos de extracción de paja y blanqueo químico, en especial en procesos que utiliza peróxido de hidrógeno, y teniendo en cuenta que también se pueden extraer fibras por medio de este compuesto, se puede extrapolar a los métodos de extracción alcalino, donde ayudan a la protección de la fibra. Adicional a esto, la resistencia a la degradación es atribuida a la matriz de hemicelulosa y de lignina que rodea las fibrillas de celulosa. Teniendo esto en cuenta, el comportamiento que presenta las fibras del raquis de palma se debe al alto contenido en hemicelulosa y lignina, adicional del silicio estructural que aporta a la resistencia a la degradación en medio alcalino a través del tiempo.

**Figura 8.8** Microscopia óptica de las fibras de bagazo de caña sumergidas en la solución NaOH

(a) 1 hora y (b) 72 horas.



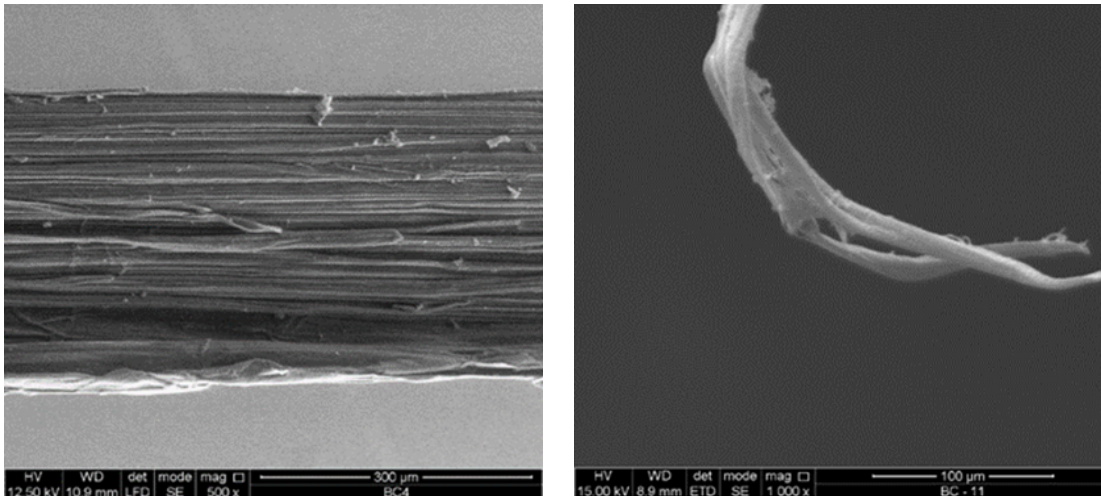


### ▪ Morfología

Se puede observar cómo se descompone la fibra con respecto al tiempo, presentando una fibrilación del material. Analizando que la celulosa forma estructuras microcristalinas con regiones de alto orden (cristalinas) y de bajo orden (amorfos), y su morfología está en forma de barras delgadas como microfilamentos delgados. Así, las biofibras pueden ser consideradas como fibrilos huecos de celulosa que se mantienen unidos por una matriz de lignina y Hemicelulosa (Shabani, Akhtari and Sowlati, 2013). Por lo tanto, las microfibras que se pueden observar en las figuras 8.9 y 8.10 son de la celulosa que contiene la fibra que quedaron sin matriz que las una.

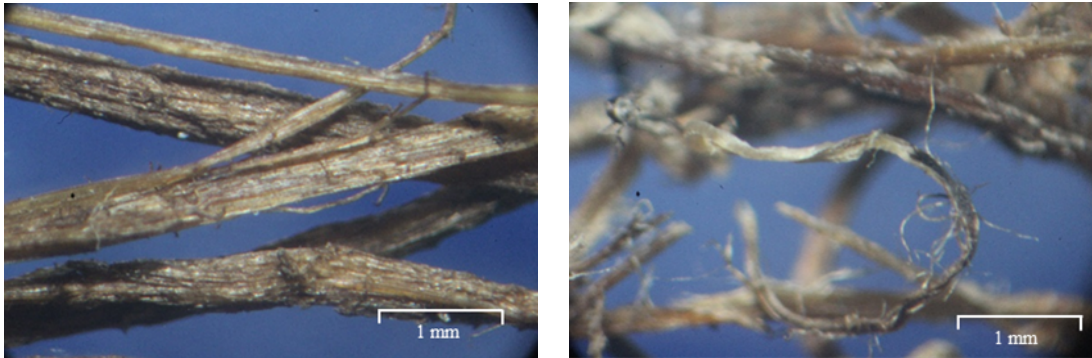
*Figura 8.9 Micrografías SEM de las fibras de bagazo de caña sumergidas en la solución NaOH*

*a) 1 hora y b) 72 horas*



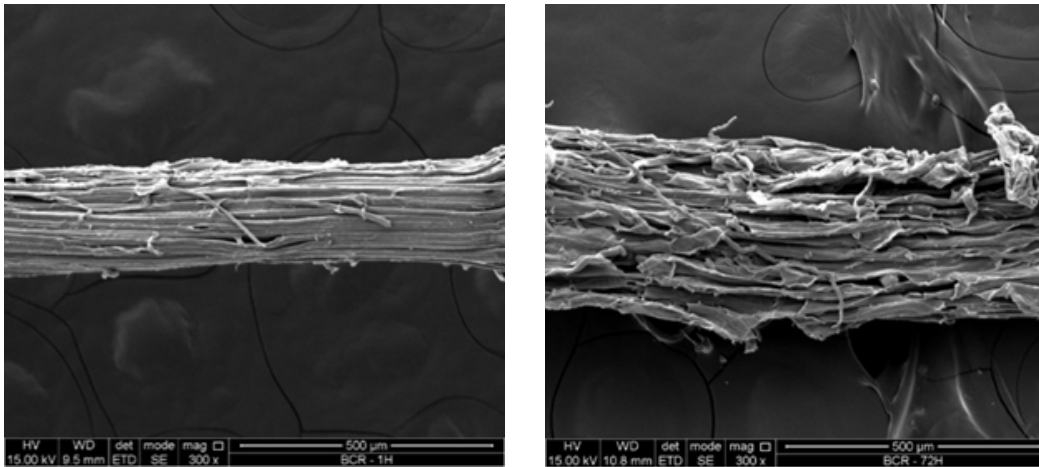
**Figura 8.10** Microscopia óptica de las fibras de bagazo de caña recubiertas sumergidas en la solución NaOH

a) 1 hora y b) 72 horas.



**Figura 8.11** Micrografías SEM de las fibras de bagazo de caña recubiertas sumergidas en la solución NaOH

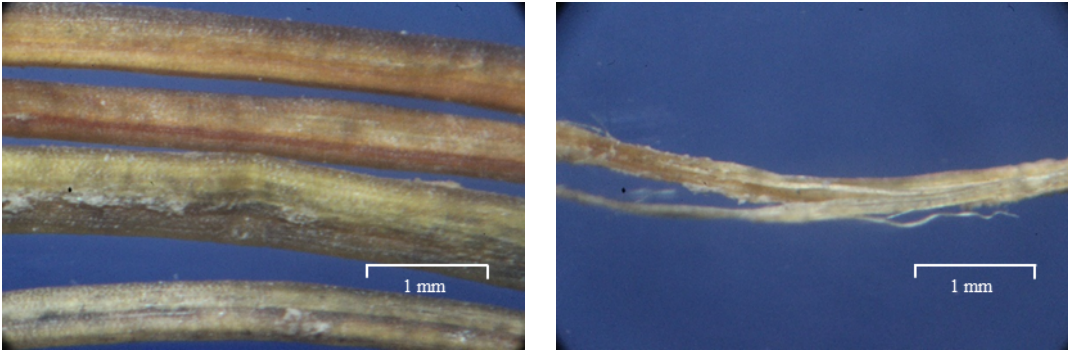
a) 1 hora y b) 72 horas



Se puede observar como en la figura 8.11 se presenta una fibrilación del material, pero con unión de las fibras entre sí, aun siendo menos compacto, corroborando lo expuesto anteriormente de la durabilidad con el tratamiento químico.

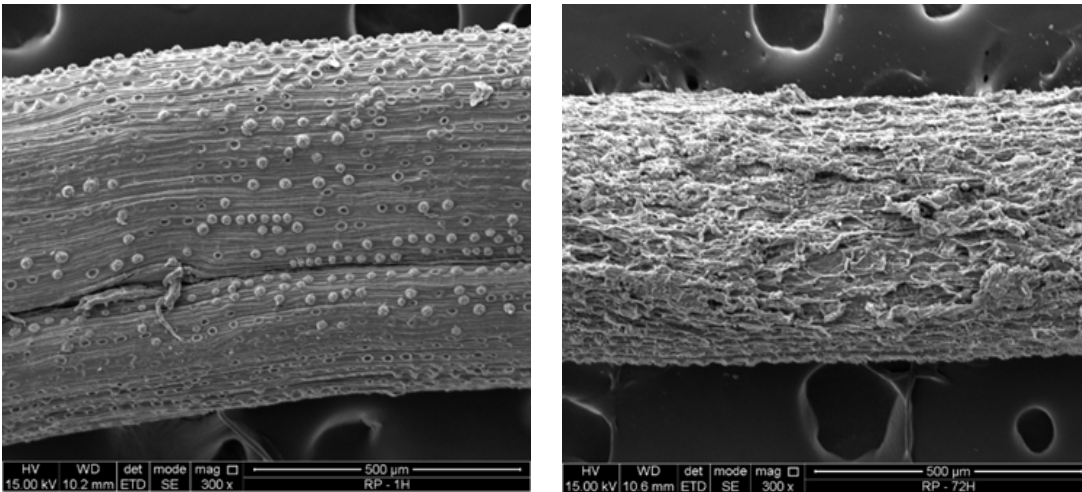
**Figura 8.12** Microscopia óptica de las fibras de palma africana sumergidas en la solución NaOH

a) 1 hora y b) 72 horas.



**Figura 8.13** Micrografías SEM de las fibras de palma africana sumergidas en la solución NaOH

a) 1 hora y b) 72 horas.



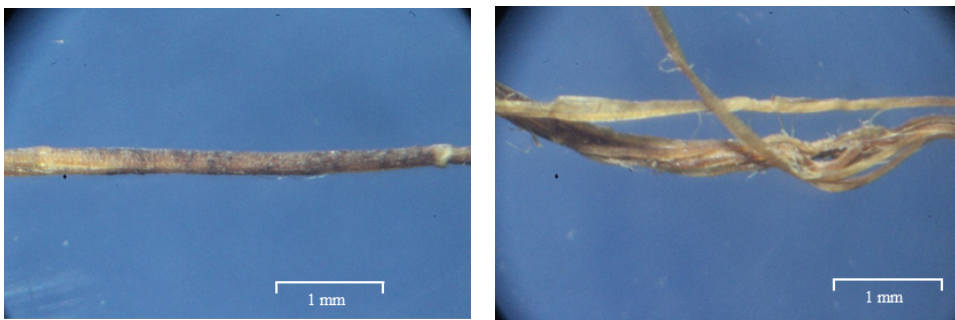
Se puede observar en la Figura 8-13 como presenta una morfología corrugada con cúmulos en la superficie. Estos cúmulos han sido reportados como cúmulos silíceos en la fibra. Los cuerpos silíceos se encuentran en gran número. Se observa que la superficie contiene relativamente homogeneidad de estos cúmulos. Se observa en las figuras 8.14 y 8.15 la remoción de estos cuerpos silíceos dejando un cráter en la superficie. Esta reportado que la

formación de sílice en la superficie está dada por un mecanismo originado desde el interior de la hebra fibrosa (Richardson, 2004).

Además, se puede observar en la figura 8-11b como cambia la morfología de la superficie desde estar relativamente homogénea a estar corrugada, lo cual se le confiere al ataque básico que genera en los componentes de la fibra.

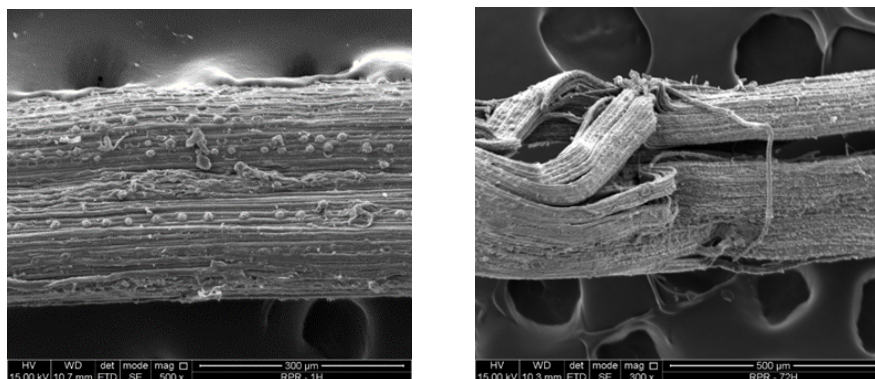
**Figura 8.14:** Microscopía óptica de las fibras de palma africana recubiertas sumergidas en la solución NaOH

a) 1 hora y b) 72 horas.



**Figura 8.15:** Micrografías SEM de las fibras de palma africana recubiertas sumergidas en la solución NaOH

a) 1 hora y b) 72 horas

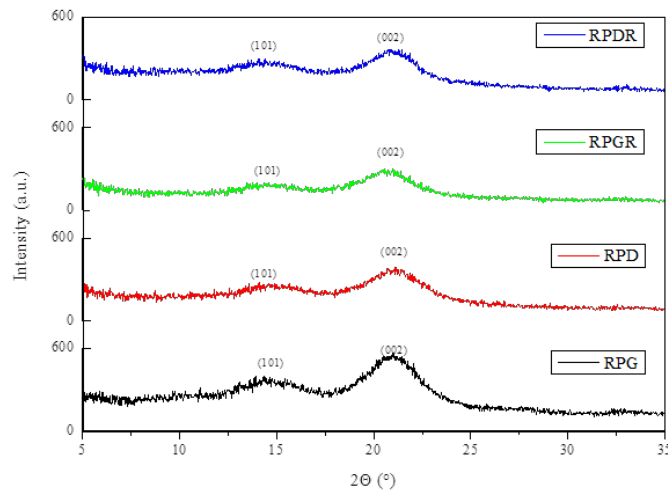


Se observa que para el raquis de palma tratado químicamente con permanganato de potasio se produce una fibrilación, sin embargo, muestra una morfología de fibras fuertemente ligadas generando mayor capacidad de la fibra a las 72 horas de inmersión en el tratamiento alcalino. Este comportamiento se puede deber al tratamiento previo realizado con el permanganato de potasio que removió parte del material lignocelulósico para llevar a cabo la reacción de óxido-reducción en la superficie, y se puede corroborar en las fotografías SEM de los testigos fallados y que se muestran en el capítulo 10.

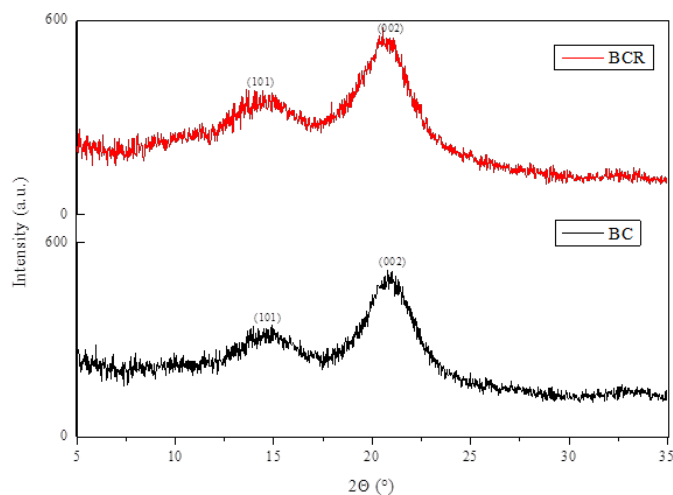
### Caracterización estructural

Las figuras 8.16 y 8.17 muestran el efecto en la superficie de la fibra del recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$ .

*Figura 8.16 Esquema comparativo de los patrones de difracción de rayos X para las fibras de raquis de palma antes y después de recubrir*



**Figura 8.17** Esquema comparativo de los patrones de difracción de rayos X para las fibras de bagazo de caña antes y después de recubrir



**Tabla 8.5** Porcentaje de cristalinidad para los materiales evaluados

Material	$I_{002}$ Cellulose I	$I_{am}$ Cellulose I	Percentage Crystallinity cellulose I (%)
Palma Gruesa	555	250	54,95
Palma Gruesa Recubierta	301	143	52,49
Palma Delgada	380	191	49,74
Palma Delgada Recubierta	370	198	46,49
Bagazo de caña	580	275	52,59
Bagazo de caña recubierto	515	207	59,81

Se reportan picos de difracción situados a valores  $2\theta$  de  $14,5^\circ$  y  $21,2^\circ$  para los planos de la celulosa (101) y (002), respectivamente. Lo cual sugiere que se tiene el modelo bifásico tradicional de fibras de celulosa natural con regiones de celulosa altamente ordenada (cristalina) y desordenada (amorfa) (Tonoli et al.). La celulosa  $I_\beta$  es la clasificación utilizada generalmente para lignocelulósicos, donde reportan una estructura monoclinica de dos cadenas (Karimi, Shafiei, and Kumar, 2013).

El porcentaje de cristalinidad del bagazo de caña en el plano cristalino (002) aumenta después de tratar la fibra con el  $KMnO_4$ . En cambio, las fibras tanto gruesa como delgada, del raquis de palma africana muestran una disminución en el porcentaje de cristalinidad después del tratamiento químico. Estos datos sugieren que el tratamiento químico influye en el ordenamiento de la estructura celulósica, como lo demuestran los cambios en la intensidad del pico (002) y el ancho y los cambios en la intensidad del pico (101) (Carvajal, Ortegón and Romero, 1981) (CEPED).

Lo anterior muy posiblemente puede estar correlacionado con la interacción entre los grupos hidróxilos presentes en los azúcares, los cuales se reportan como reactivos para la reacción de reducción del permanganato de potasio, facilitando la formación de óxidos de manganeso amorfos soportados en la superficie de la fibra (Tolosa et al. 2015). Se reportó que la cantidad de celulosa amorfa está fuertemente correlacionada con el número de cadenas de celulosa en la superficie de la microfibrilla (Garvey, Parker and Simon, 2005).

No se puede observar un cambio significativo en la fase cristalina para el bagazo de caña y el raquis de palma antes y después de ser tratado con  $KMnO_4$ , tal y como se puede ver en

las figuras 8.19 y 8.20, lo que podría ser debido a la alta dispersión del óxido de manganeso en la superficie de la fibra y el tamaño pequeño de las partículas (Giraldo et al, 2000).

### **8.3.4 Caracterización morfológica**

Se puede observar en las Figuras 8.18, 8.19 y 8.20, que la fibra obtenida a partir del bagazo de caña es porosa. Las fibras del raquis de palma africana son más compactas, (Figura 8.21). La morfología de la fibra gruesa del raquis de palma africana muestra una superficie corrugada no homogénea con cúmulos dispersos. Las fibras delgadas del raquis de palma africana muestran una morfología con menor cantidad de cúmulos y mayor cantidad de cráteres en la superficie, acercándose a una superficie homogénea. El diámetro de la fibra delgada en comparación de la fibra gruesa del raquis de palma africana es aproximadamente tres veces menor, tal y como se observa en la Figura 8.21.

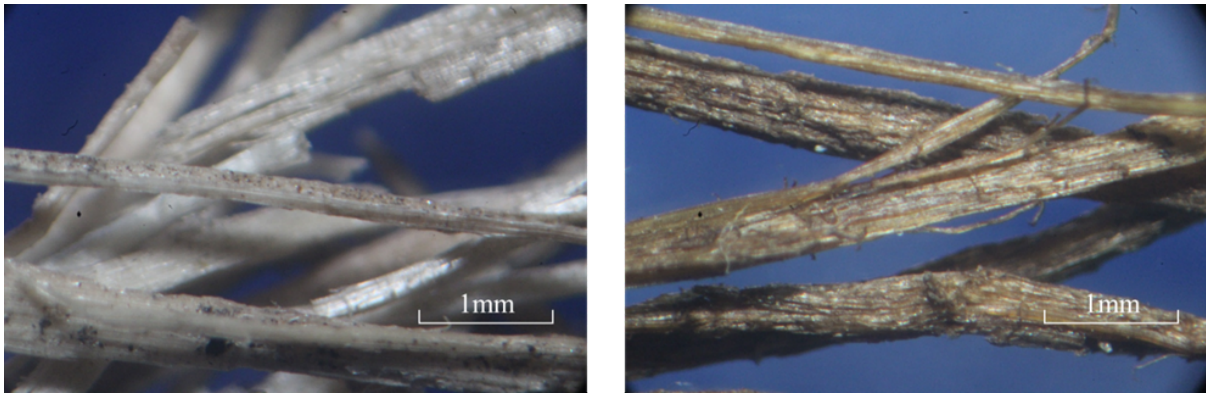
Esta morfología está muy fuertemente influenciada por la metodología implementada para la extracción de las fibras utilizando la mercerización, la cual se reporta en literatura como un método usualmente empleado para la producción de fibras de alta calidad a causa de la remoción de ligninas, pectinas, hemicelulosa y compuestos céreos (Valencia, Cardona and Toro, 2012). También se ha reportado que genera una reducción de diámetro de la fibra y un incremento en la rugosidad de la misma, lo cual favorece la adhesión a la fibra-matriz (Moncada, Valencia and Cardona, 2012)



▪ **Bagazo de caña**

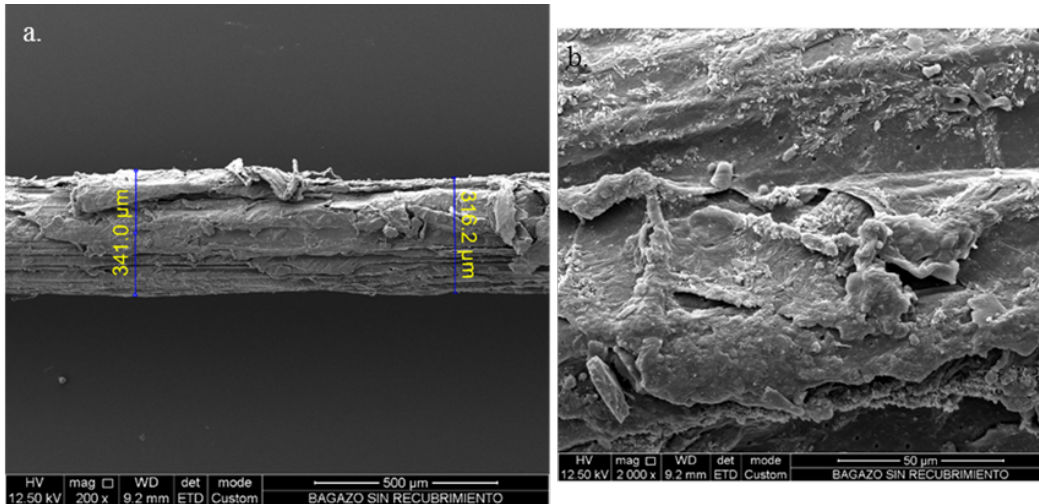
*Figura 8.18 Microscopía óptica de fibras bagazo de caña*

a) Sin tratar y b) tratamiento químico.



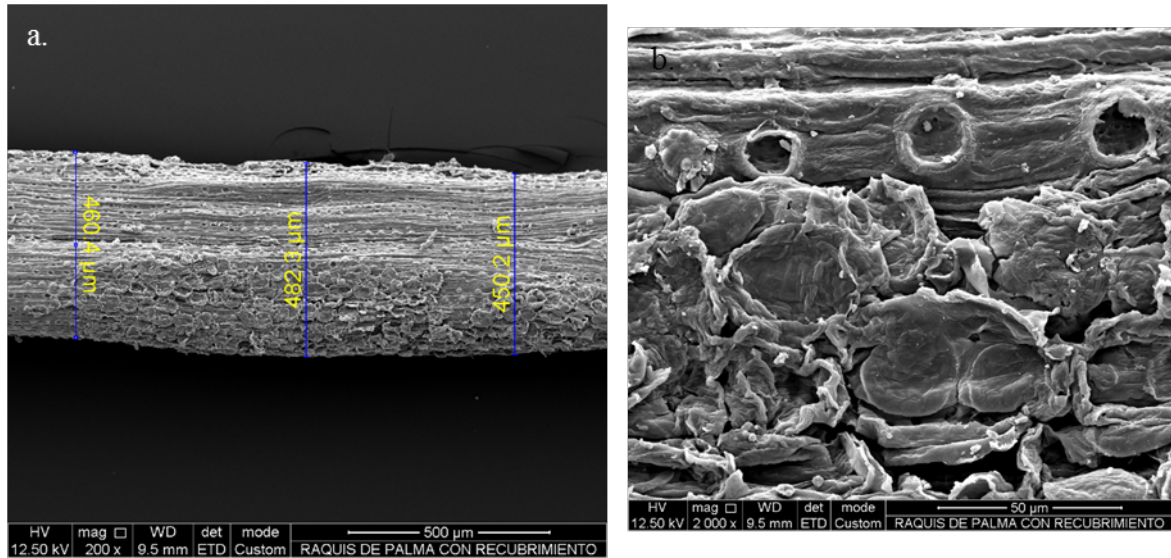
*Figura 8.19 Micrografías SEM de fibras de bagazo de caña sin tratamiento químico*

A a) 500µm y b) 50µm.



**Figura 8.20** Micrografías SEM de fibras bagazo de caña con tratamiento químico

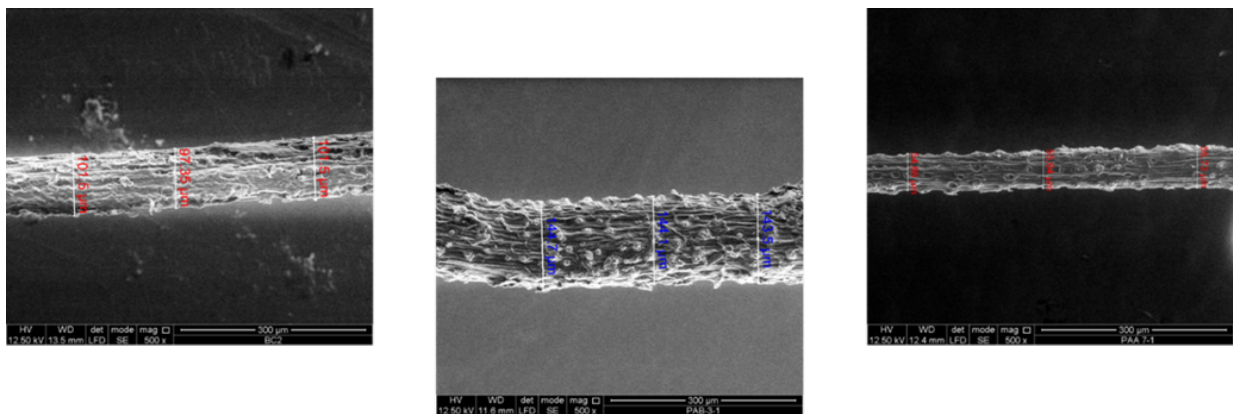
A a) 500 $\mu$ m y b) 50 $\mu$ m.



### Palma africana

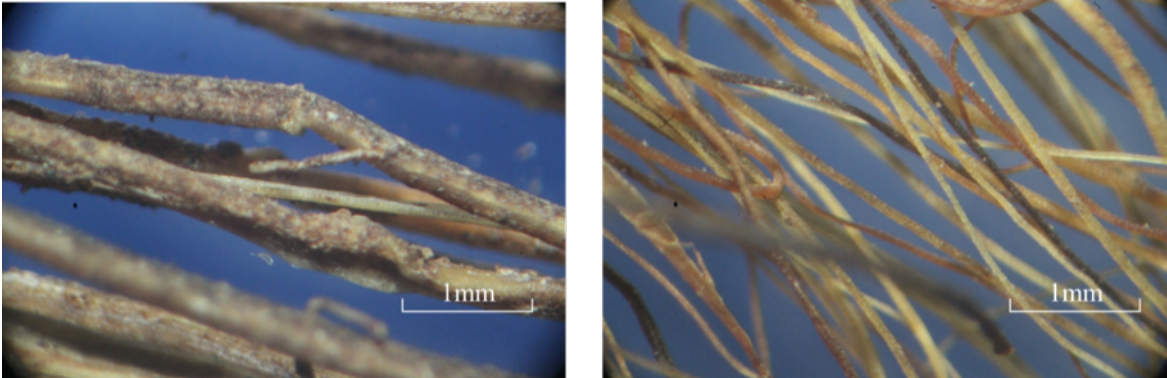
**Figura 8.21** Micrografías SEM comparativas del diámetro de fibras

de a) bagazo de caña y de palma africana sin tratamiento químico: b) gruesa y c) delgada.



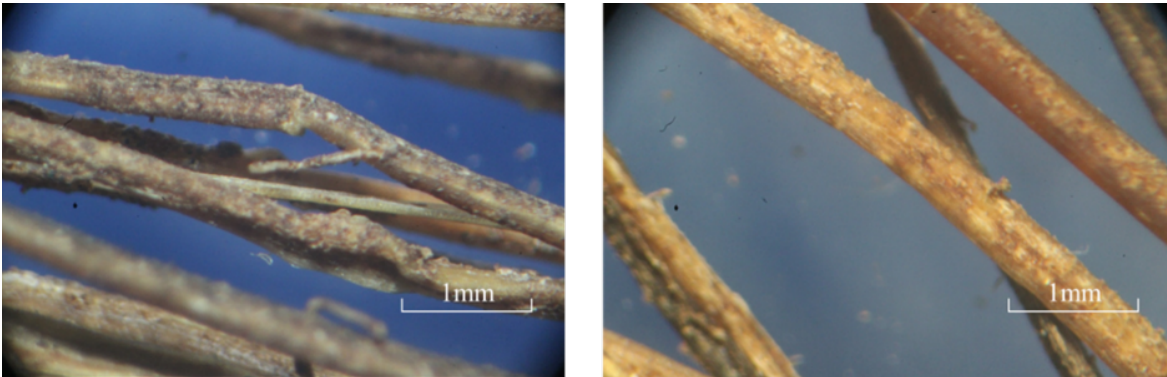
**Figura 8.22** Microscopía óptica comparativas del diámetro de fibras de raquis de palma

a) gruesa y b) delgada



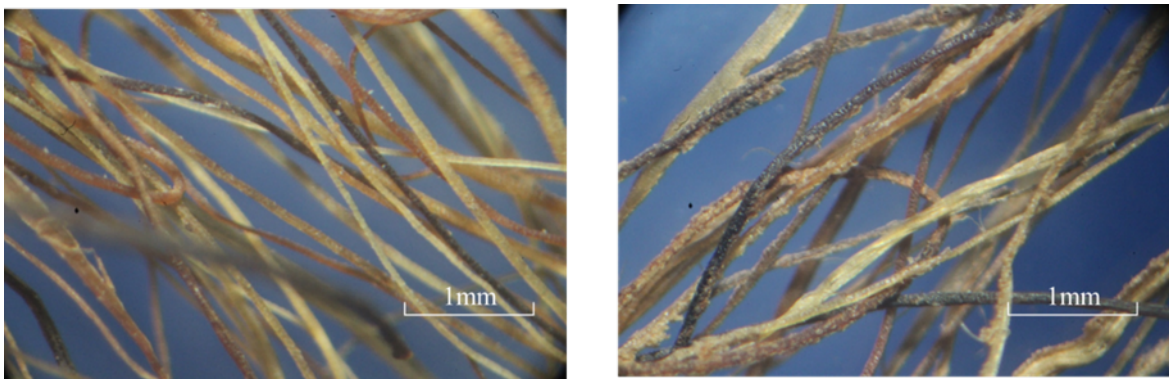
**Figura 8.23** Microscopía óptica comparativas de fibras de raquis de palma gruesa

a) Antes del tratamiento químico y b) después de ser tratada químicamente.



**Figura 8.24** Microscopía óptica comparativas de fibras de raquis de palma delgada

a) Antes del tratamiento químico y b) después de ser tratada químicamente.



En las Figuras 8.22, 8.23 y 8.24, se observa un cambio de coloración por la implementación del tratamiento químico con permanganato de potasio, con lo que se puede inferir que se realizó una reducción del compuesto para obtener óxidos de manganeso en la superficie.

Además se observa la diferencia entre las micrografías SEM por parte del tratamiento químico al verse una superficie más definida debido a la deposición de óxidos de manganeso en la superficie, los cuales están reportados como materiales con conducción electrónica (Moncada, El-Halwagi and Cardona, 2013), ya que la circulación de los electrones permite minimizar los problemas asociados con la generación de carga, lo cual muestra una imagen con mayor iluminación a comparación de los materiales sin recubrir.

### 8.3.5 Caracterización mecánica

#### Estimación del diámetro de las fibras

Se llevaron a cabo fotografías SEM y mediciones con empleo de micrómetro debidamente calibrado a fibras de Palma Africana Delgada, Palma Africana Gruesa y bagazo de caña, con el objetivo de determinar los diámetros de los especímenes y poder llevar a cabo las pruebas a tracción con dichas muestras.

En las tablas número 8.7, 8.8 y 8.9 se hace referencia al diámetro de estas fibras.

**Tabla 8.6** Diámetro de fibras de palma africana delgada

FIBRAS PALMA AFRICANA DELGADA											
DENOMINACIÓN FIBRAS	DIÁMETROS SEM ( $\mu\text{m}$ )						DIÁMETROS MICRÓMETRO ( $\mu\text{m}$ )			DIÁMETRO PROMEDIO ( $\mu\text{m}$ )	LONGITUD mm
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D1	D2	D3		
PAA-1	72,28	69,30	68,77	72,89	72,27	70,52				71,01	50
PAA-2	72,29	66,53	65,28	48,96	55,98	54,20				60,54	50
PAA-3	41,98	47,81	51,31	44,89	43,71	39,63				44,89	50
PAA-4	93,20	98,45	95,53	109,00	110,70	116,60				103,91	50
PAA-5	41,61	40,35	40,58				40,00	43,00	40,00	41,00	50
PAA-6	51,25	52,36	52,68				52,00	54,00	62,00	56,00	50
PAA-7	55,64	54,86	55,73				55,00	59,00	57,00	57,00	50
PAA-8	62,58	63,87	66,84				63,00	67,00	92,00	74,00	50
PAA-9	40,58	48,65	52,69				41,00	50,00	60,00	50,33	50
PAA-10	60,45	50,31	68,41				62,00	82,00	56,00	66,67	50
PAA-11	67,85	66,84	67,58				68,00	69,00	63,00	66,67	50
PAA-12	42,58	42,65	44,51				43,00	43,00	48,00	44,67	50
PAA-13	66,41	65,48	65,89				68,00	67,00	66,00	67,00	50
PAA-14	35,46	36,89	36,74				38,00	37,00	35,00	36,67	50
PAA-15	66,12	65,78	67,59				67,00	81,00	66,00	71,33	50
PAA-16	56,87	64,85	66,48				49,00	65,00	64,00	59,33	50
PAA-17	55,48	56,87	57,68				58,00	57,00	57,00	57,33	50
PAA-18	66,48	62,48	65,49				65,00	69,00	63,00	65,67	50
PAA-19	60,25	58,86	60,85				61,00	58,00	61,00	60,00	50
PAA-20	56,89	66,48	66,79				55,00	67,00	79,00	67,00	50
PAA-21	80,69	81,59	75,23				86,00	83,00	68,00	79,00	50
PAA-22	60,25	60,58	53,15				48,00	64,00	62,00	58,00	50
PAA-23	60,35	62,49	57,84				61,00	56,00	64,00	60,33	50
PAA-24	45,69	47,25	47,85				52,00	48,00	46,00	48,67	50
PAA-25	65,48	62,46	67,24				64,00	63,00	70,00	65,67	50

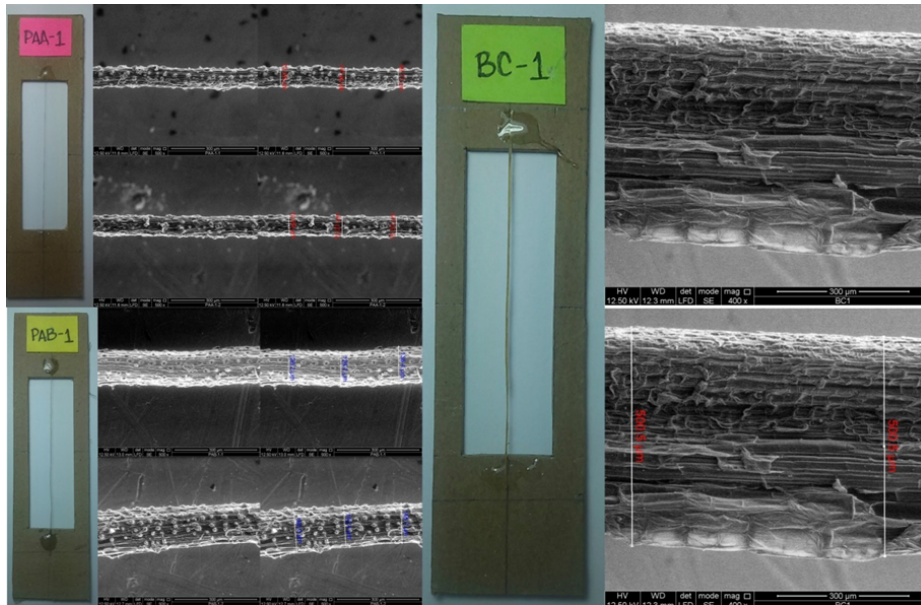
**Tabla 8.7** Diámetro de fibras de palma africana gruesa

DENOMINACIÓN FIBRAS	FIBRAS PALMA AFRICANA GRUESA										
	DIÁMETROS SEM ( $\mu\text{m}$ )						DIÁMETROS MICRÓMETRO m			DIÁMETRO PROMEDIO ( $\mu\text{m}$ )	LONGITUD D mm
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D1	D2	D3		
PAB-1	128,20	128,20	136,40	162,00	152,40	145,70				142,15	50
PAB-2	180,10	170,20	160,90	173,70	175,40	166,10				171,07	50
PAB-3	144,70	144,10	143,50	127,80	126,60	135,30				137,00	50
PAB-4	137,00	135,20	125,90	129,40	130,00	132,30				131,63	50
PAB-5	116,85	125,25	120,48				115,00	128,00	123,00	122,00	50
PAB-6	184,50	180,26	163,54				191,00	182,00	162,00	178,33	50
PAB-7	149,52	145,26	155,49				148,00	154,00	151,00	151,00	50
PAB-8	90,26	87,96	90,54				90,00	93,00	92,00	91,67	50
PAB-9	156,23	150,24	160,12				166,00	140,00	152,00	152,67	50
PAB-10	90,21	86,48	90,29				180,00	140,00	127,00	149,00	50
PAB-11	90,56	87,62	90,86				95,00	90,00	83,00	89,33	50
PAB-12	103,56	110,45	94,56				86,00	106,00	113,00	101,67	50
PAB-13	176,52	174,25	185,42				186,00	173,00	172,00	177,00	50
PAB-14	120,56	105,46	123,61				125,00	126,00	103,00	118,00	50
PAB-15	94,65	95,61	99,78				95,00	94,00	104,00	97,67	50
PAB-16	168,45	165,24	184,52				165,00	153,00	200,00	172,67	50
PAB-17	125,46	104,65	127,86				129,00	123,00	104,00	118,67	50
PAB-18	158,46	156,23	194,50				158,00	165,00	209,00	177,33	50
PAB-19	114,26	126,35	116,25				116,00	115,00	131,00	120,67	50
PAB-20	126,58	135,46	139,45				124,00	135,00	159,00	139,33	50
PAB-21	160,23	158,46	157,46				160,00	157,00	160,00	159,00	50
PAB-22	155,25	152,64	158,40				145,00	154,00	168,00	155,67	50
PAB-23	100,26	106,58	107,89				108,00	110,00	98,00	105,33	50
PAB-24	145,05	152,63	158,45				156,00	143,00	136,00	145,00	50
PAB-25	156,45	155,48	159,69				156,00	157,00	165,00	159,33	50

**Tabla 8.8** Diámetro de fibras de bagazo de caña

FIBRAS BAGAZO DE CAÑA											
DENOMINACIÓN FIBRAS	DIÁMETROS SEM ( $\mu\text{m}$ )						DIÁMETROS MICRÓMETRO ( $\mu\text{m}$ )			DIÁMETRO PROMEDIO	LONGITUD mm
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D1	D2	D3		
BC-1	500,50	500,50								500,50	50
BC-2	101,50	97,35	101,50							100,12	50
BC-3	167,30	155,60	152,70							158,53	50
BC-4	339,20	320,00								329,60	50
BC-5							153,00	153,00	162,00	156,00	50
BC-6							109,00	105,00	128,00	114,00	50
BC-7							61,00	63,00	77,00	67,00	50
BC-8							141,00	150,00	204,00	165,00	50
BC-9							103,00	97,00	82,00	94,00	50
BC-10							105,00	87,00	76,00	89,33	50
BC-11							82,00	83,00	95,00	86,67	50
BC-12							148,00	158,00	123,00	143,00	50
BC-13							121,00	117,00	112,00	116,67	50
BC-14							110,00	92,00	91,00	97,67	50
BC-15							102,00	102,00	99,00	101,00	50
BC-16							271,00	201,00	204,00	225,33	50
BC-17							72,00	80,00	81,00	77,67	50
BC-18							113,00	147,00	92,00	117,33	50
BC-19							112,00	116,00	118,00	115,33	50
BC-20							157,00	92,00	91,00	113,33	50
BC-21							185,00	300,00	168,00	217,67	50
BC-22							81,00	79,00	79,00	79,67	50
BC-23							56,00	78,00	124,00	86,00	50
BC-24							133,00	170,00	141,00	148,00	50
BC-25							144,00	122,00	93,00	119,67	50

**Figura 8.25** esquema de montaje de fibra y la fotografía en SEM



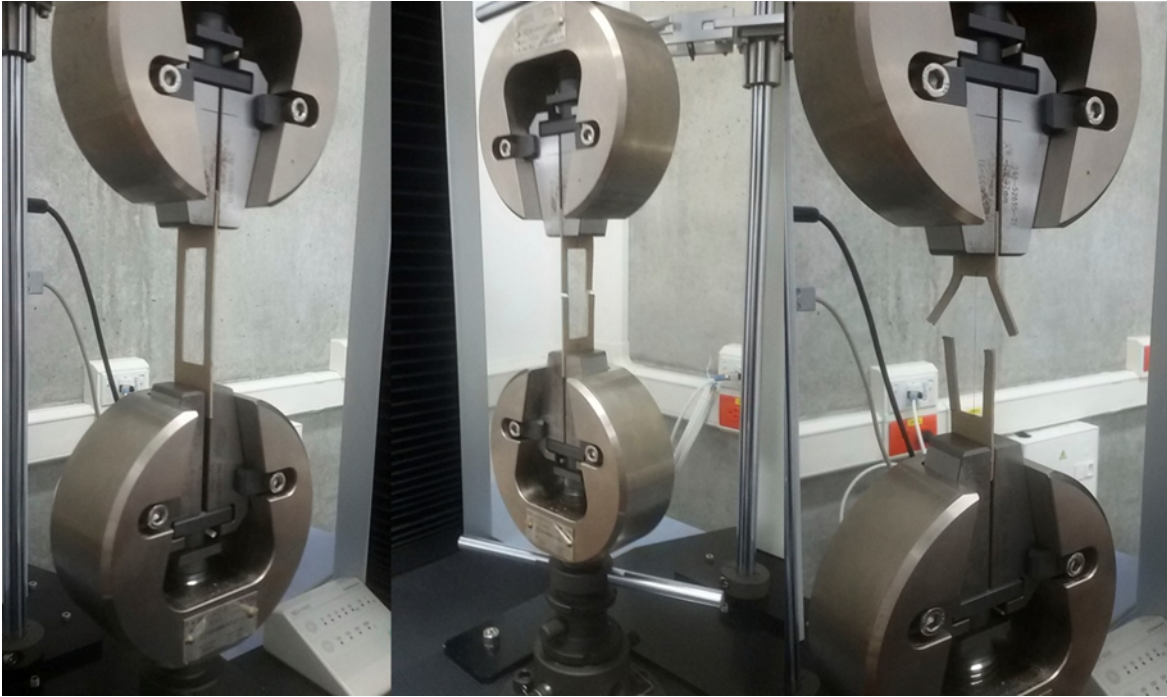
### Ensayos de resistencia a tracción de las fibras

Se realizaron las pruebas a tracción de las fibras basándose en la prueba estándar que especifica la norma ASTM C1557, el cual consiste en aplicarle una fuerza de tracción constante a la fibra hasta que la misma presente ruptura. Se aplicó una velocidad de 4mm/seg, registrando el tiempo y la resistencia de cada fibra antes de romperse. En el anexo se ven los resultados de las pruebas a tracción.

En la figura 8.26 se muestra el montaje de la fibra en el equipo, al igual que la muestra fallada.



*Figura 8.26 Prueba de tracción de fibras*



Tal y como lo reporta (M. Maache et. al,2017) el análisis de resistencia a tracción de las fibras naturales resulta complicado debido a la alta dispersión que ofrece evaluar este tipo de materiales, esto se debe a algunos factores entre los que están las condiciones y los parámetros de las pruebas, las características y las diferentes medidas de diámetro de la fibra y a la influencia que tiene dicho diámetro, (de Andrade Silva et.al, 2008) al igual que la relación entre la densidad de células y zona de contacto entre ellas, elementos asociados al espesor del lumen. A continuación se presentan los resultados del análisis realizado a las fibras.

En la tabla 8.10 se indican las propiedades mecánicas representativas para las fibras estudiadas.

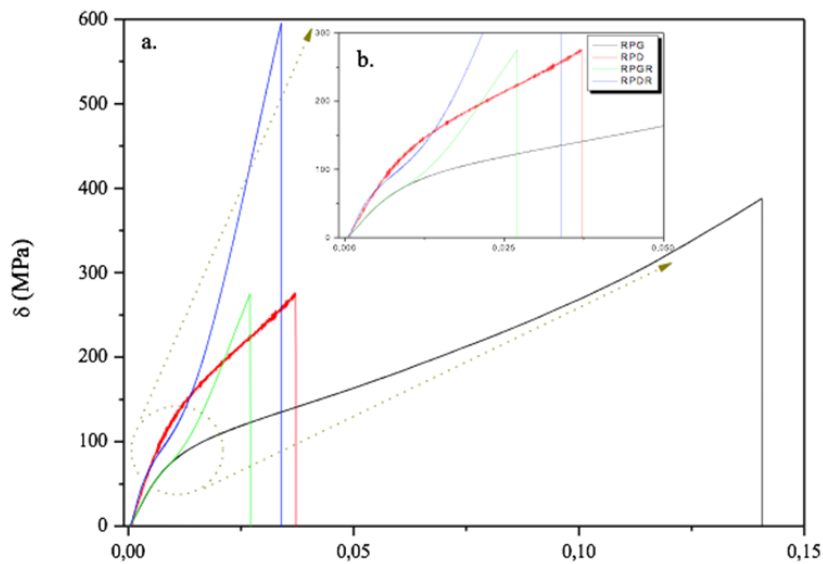
**Tabla 8.9** Propiedades mecánicas

Propiedad mecánica	BC	BCR	PAD	PAD-R	PAG	PAG-R
Módulo Elástico (Gpa)	25,91	6,67	13,91	21,67	6,67	14,00
Resistencia a tracción (Mpa)	479,33	122,39	347,36	412,41	353,93	367,66
Elongación (%)	1,85	2,70	5,03	2,09	10,13	2,40

En las figuras siguientes se muestran las curvas de esfuerzo-deformación de las fibras, al igual que las correlaciones entre el diámetro de la fibra y el esfuerzo y la elongación alcanzada.

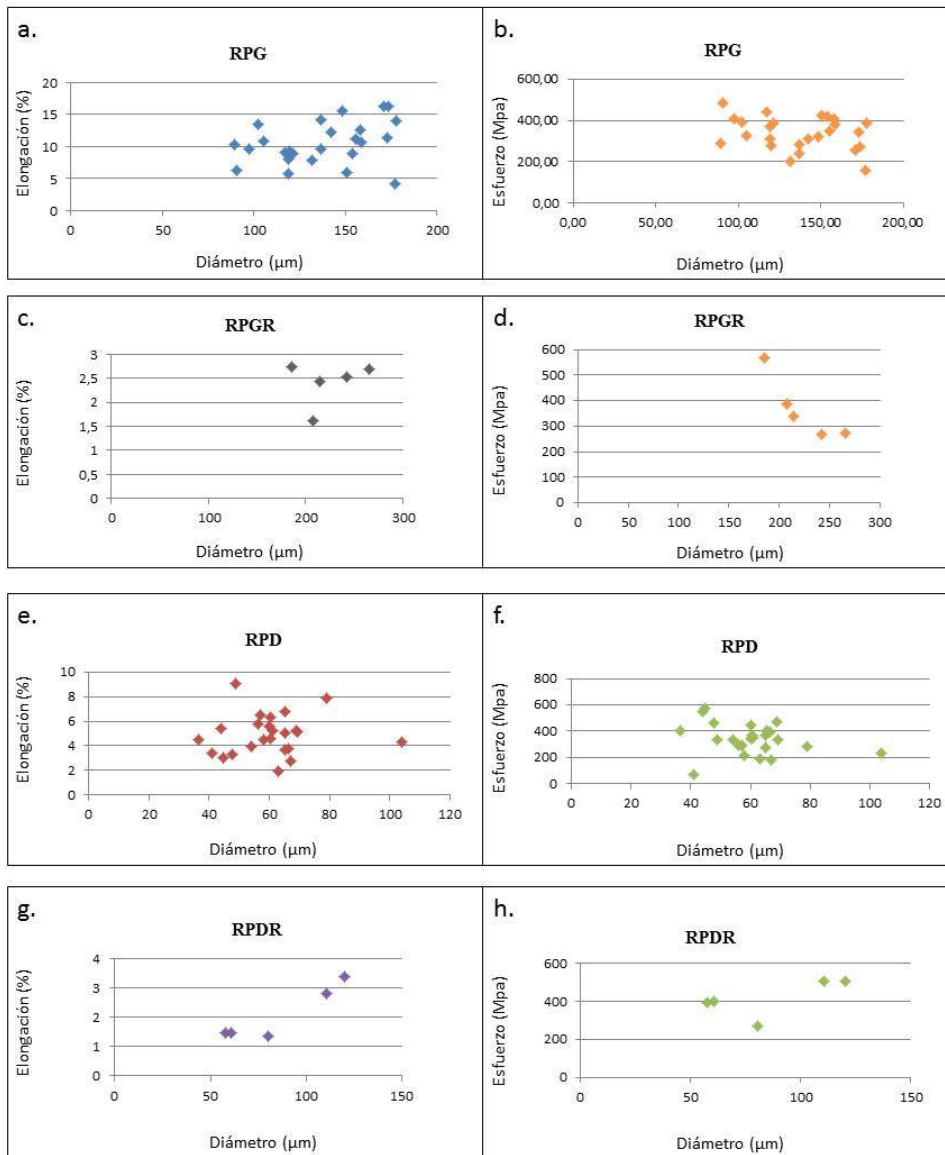
**Figura 8.27** Curva esfuerzo-deformación para fibras

a. Curva esfuerzo-deformación RPG, RPGR, RPD, RPDR y b. Curva esfuerzo-deformación expandida para las mismas fibras.



**Figura 8.28** a. Relación diámetro- esfuerzo y b. diámetro-elongación

a. relación diámetro-elongación y b. relación diámetro-esfuerzo para fibra de raquis de palma gruesa; c. relación diámetro-elongación y d. relación diámetro-esfuerzo para fibra de raquis de palma gruesa recubierta; e. relación diámetro-elongación y f. relación diámetro-esfuerzo para fibra de raquis delgada; g. relación diámetro-elongación y h. relación diámetro/esfuerzo para fibra de raquis delgada recubierta.



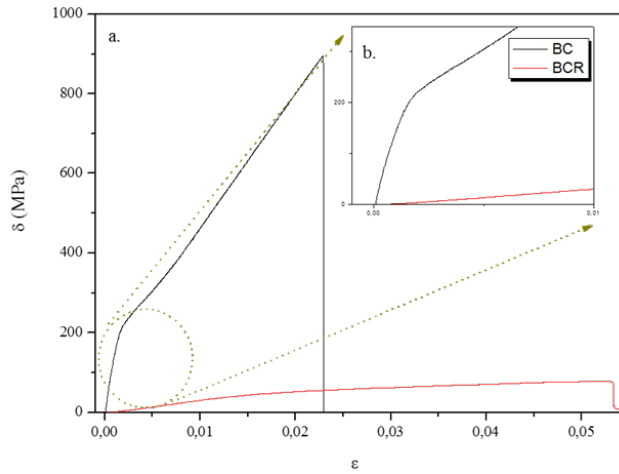
La figura 8.28 a y b, para la fibra de raquis de palma gruesa, se deja entrever una leve tendencia en la elongación en diámetros inferiores a 100  $\mu\text{m}$ , la cual resulta más dispersa en diámetros mayores. También llama la atención como se presenta una dispersión representativa en la respuesta del esfuerzo. Para el caso de la fibra recubierta (figura 8.28 c y d) se observa una tendencia más regular y la elongación es más pareja y no depende exclusivamente del diámetro, por su parte la respuesta tensional parece tener una relación con el diámetro, es decir a medida que aumenta el diámetro disminuye esta capacidad mecánica.

Para el caso del raquis de palma delgado el diámetro influye en la respuesta de elongación, en la figura 8.28 e y f, se deja entrever una tendencia más uniforme. Respecto al esfuerzo se observa que hay una concentración importante y aunque la variación es representativa, se marca cierta tendencia en la respuesta tensional.

Respecto a la fibra recubierta figuras 8.28 g y h, se puede observar que a medida que se incrementa el diámetro aumenta la elongación, no obstante este aspecto no afecta la respuesta a tensión observándose como tal que no se generan grandes modificaciones.

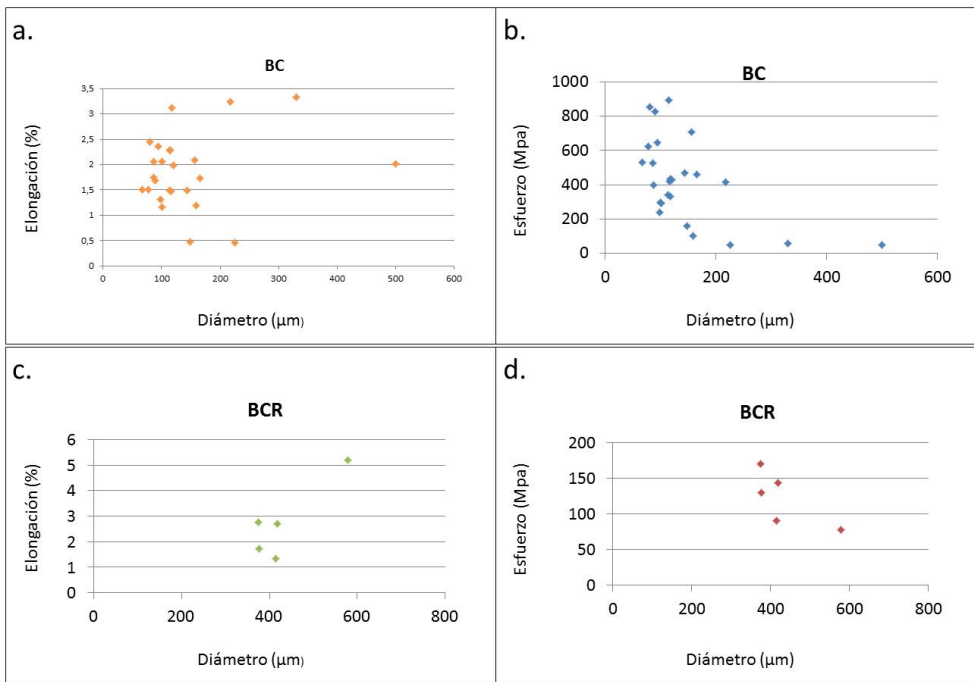
**Figura 8.29** Curva de tensión-deformación para fibras BC, BCR

a. Curva tensión-deformación BC, BCR y b. Curva de tensión-deformación expandida para la misma fibra.



**Figura 8.30** a. Relación diámetro-elongación y b. relación diámetro- esfuerzo

a. relación diámetro-elongación y b. relación diámetro-esfuerzo para fibra de bagazo de caña; c. relación diámetro-elongación y d. relación diámetro-esfuerzo para fibra de bagazo de caña.



La figura 8.30 a y b muestra una alta dispersión en la relación entre el diámetro y la respuesta a tensión y el diámetro y la deformación en el caso de las fibras no recubiertas de bagazo de caña, aspectos que se mantienen, pero se regularizan un poco más por efecto del recubrimiento.

Este comportamiento, tal y como se ha indicado a lo largo del presente capítulo, es producto de la variabilidad que presenta la configuración morfológica a nivel microestructural de las biomásas de origen vegetal.

La figura 8.27 y la Tabla 8.9 muestran el comportamiento tensional del raquis de palma. Allí se puede observar como hay un comportamiento similar a una cuasi-meseta, con una deformación mayor en las fibras sin recubrir comparadas con la fibra recubierta, de allí se tiene un comportamiento casi lineal hasta obtener la falla repentina de la fibra, donde se presenta un descenso en el valor de la tensión. Cabe señalar que las fibras no recubiertas, especialmente la gruesa, presentan un comportamiento más dúctil, sin embargo, la capacidad resistente, de la fibra recubierta en general es mucho más alta, resultando igual esta tendencia para el módulo de Young. Otro aspecto interesante es que en la fibra de palma recubierta se presenta una menor capacidad de alargamiento comparado con la fibra sin recubrir.

Este comportamiento se puede deber a la estructura cristalina de la fibra sin recubrir y al efecto del recubrimiento, que afecta esta cristalinidad, formando una superficie más amorfa.

Para el caso del bagazo de caña, Figura 8.29 y la Tabla 8.9, se puede observar como hay un comportamiento similar a una cuasi-meseta, con una tendencia opuesta a la evidenciada por

las fibras de raquis de palma, se observa una deformación menor en las fibras sin recubrir comparadas con las fibras recubiertas, de allí se tiene un comportamiento casi lineal hasta obtener la falla repentina de la fibra, donde se presenta un descenso en el valor de la tensión el comportamiento es relativamente opuesto, y tiene que ver con el ordenamiento cristalino en la fibra. Esto es debido a que son las fibrillas de celulosa cristalizadas las que gobiernan este comportamiento.

Para el caso de la palma africana, la difracción de rayos X permitió observar una disminución en la cristalinidad. Así mismo, la relación superficie-volumen genera un efecto notorio correspondiente a la amorficidad para la fibra delgada, lo cual se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas, que no es tan evidente en la fibra gruesa, precisamente por lo que implica el efecto del recubrimiento en una mayor superficie, fenómeno que se debe al hecho de que la difracción se toma en Bulk, pero es más representativa en un orden mucho más importante en función de la longitud. Lo enunciado se corrobora con el efecto contrario que presenta la fibra de bagazo de caña.

A continuación en la tabla 8.10, se indican los resultados de las propiedades mecánicas observadas en las fibras.

#### **8.4 Discusión y conclusiones**

En este trabajo se evaluó el tratamiento alcalino para efecto de descomponer las paredes de las células de los elementos lignocelulósicos, buscando disolver la lignocelulosa y la lignina gracias al hinchamiento de la celulosa, lo que produce la rotura de los enlaces entre

la lignina y la celulosa o entre la lignina y la hemicelulosa, disminuyendo la cristalinidad de la celulosa. Por otra parte, y en consideración al efecto nocivo que pueden generar los álcalis del cemento sobre la fibra natural, se planteó utilizar el recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$ , debido a que el óxido de manganeso que se forma en la superficie del biopolímero ha demostrado su efectividad puesto que puede proteger la fibra en presencia del medio alcalino, lo que se evidenció en el test de degradabilidad del acelerado de las fibras, y que fue reportado para la fibra de guadua por (Tolosa et. al, 2014).

Se observa que la fibra gruesa de palma alcanza diámetros hasta tres veces mayores al de la fibra delgada. Por otra parte, los índices de cristalinidad disminuyen en la fibra de palma cuando se hace el recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$ , esa disminución podría no ser representativa, lo relevante es que si se analiza en todo el bulk, debido a que la difracción de rayos X es para toda la fibra, y no solamente para la superficie, la disminución de la cristalinidad resulta notoria. Ahora, para el caso del bagazo de caña, el comportamiento fue todo lo contrario, por lo que se podría pensar que el  $\text{KMnO}_4$  se concentró en la fracción amorfa.

Por otra parte, al colocar las fibras delgadas de raquis de palma en la solución de  $\text{KMnO}_4$ , ellas se recubrieron más rápido que las fibras gruesas, algo que podría considerarse predecible, sin embargo esto puede ser un indicador que muestra que hay una mayor concentración de celulosa en las fibras delgadas.

La microscopía óptica muestra la evolución de la fibra antes y después de recubrirse. En el bagazo de caña es más notorio el cambio del color que en el raquis de palma, lo que



refuerza la hipótesis que la reacción es mayor con la celulosa presente, como se señaló anteriormente en la fracción cristalina.

En SEM se puede observar que la superficie de la fibra sufre una modificación como consecuencia del recubrimiento, observándose más lisa la superficie del bagazo de caña, debido a que es más poroso, lo que facilita el ingreso de  $\text{KMnO}_4$ , reaccionando rápidamente con la celulosa y alojándose en los nodos interiores.

Ahora, se puede notar que el raquis de palma aumenta la fuerza tensil cuando la fibra es recubierta, pero disminuye su elongación, mientras que para el bagazo de caña sucede lo contrario, disminuye la fuerza tensil pero aumenta la elongación en la fibra, mostrando un comportamiento más dúctil. Esta ductilidad realmente no es tan significativa, pero el aporte que puede brindarle a la matriz un conjunto de fibras puede ser representativo, lo cual se puede ver en los elementos sometidos a flexión y a compresión descritos en el capítulo 10.

De acuerdo con el modelo elastoplástico (Macdonal, 2006), la carga aplicada es compartida inicialmente tanto por el resorte (representado por la región cristalina en la fibra) como por el dashpot (representado por las regiones amorfas) (ASTM C1557-14, 2014). El mecanismo de deformación de tales estructuras elásticas helicoidales está bien descrito según Van Oss (Van Oss, 2011), según el cual las microfibrillas junto con las regiones no cristalinas pueden alargarse a través del desenrollamiento, con flexión y torsión simultáneas. Por lo tanto, la medida en que una fibra resiste la deformación en la región de baja tensión depende de su ángulo microfibrilar y se denomina el módulo "inicial" de la fibra. Por lo

tanto, este valor de módulo varía dependiendo de la edad y el origen de la fibra, mayor índice de cristalinidad indica menor contenido de lignina presente.

Este trabajo ha reportado como la disminución en la cristalinidad mejoró el comportamiento tensil para el caso de la fibra de palma, y señaló además como generó el efecto contrario en la fibra de bagazo de caña. Se quiere señalar que lo reportado en el presente estudio dice de lo informado por algunas fuentes de literatura donde se ha indicado que las fibrillas de celulosa cristalizada son las que confieren al material las propiedades mecánicas (K. Bledzki et.al,1999)

Se puede concluir además que, la fibra de palma resulta bastante prometedora para efectos de reforzar materiales compuestos, esto se debe a las condiciones mecánicas que ella puede ofrecer y a su comportamiento ante medios agresivos tales como el medio de alta basicidad, condición que se mejora por el recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$ .

Estos resultados fueron presentados en la 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Paper: “Innovative use of residual biomass from agricultural processes. Case study: Use of oil palm and sugar cane bagasse fibers for the improvement of construction materials”, Atenas, 2017.

## 8.5 Bibliografía

- J. A. Quintero, M. I. Montoya, O. J. Sánchez, O. H. Giraldo, and C. A. Cardona, “Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a Colombian case,” *Energy*, vol. 33, no. 3, pp. 385–399, Mar. 2008.
- E. Tonoli, F. A. Fuente, J. Rocco Lahr, C. Fiorelli, H. Negro, and S. Jr, “G.H.D.,” in *Fibras celulósicas oriundas de polpação*, p. 208.
- K. Karimi, M. Shafiei, and R. Kumar, “Progress in physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass,” *Biofuel Technol.*, pp. 53–96, 2013.
- W. Carvajal, W. Ortégón, and C. J. Romero, “Elementos estructurales en bambú,” Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 1981.  
<http://palmiculturaorganica.blogspot.com.co/2015/02/el-cultivo-de-la-palma-de-aceite.html>
- CEPED Centro de pesquisa e desenvolvimento, “Utilização de fibras vegetais no fibro-cemento e no concreto-fibra,” *BNH-DEPEA Rio Jaineiro*, p. 72.
- C. J. Garvey, I. H. Parker, and G. P. Simon, “On the Interpretation of X-Ray Diffraction Powder Patterns in Terms of the Nanostructure of Cellulose I Fibres,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 15, pp. 1568–1575, 2005.
- O. Giraldo, S. L. Brock, W. S. Willis, M. Marquez, S. L. Suib, and S. Ching, “Manganese Oxide Thin Films with Fast Ion-Exchange Properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 38, pp. 9330–9331, Sep. 2000.
- M. Valencia, C. Cardona, and L. Toro, “Evaluación del desempeño energético y ambiental de distintas opciones tecnológicas para la prorucción de bioetanol a partir de material lignocelulósico,” in *V Congreso Internacional de Ciencia y Tecnologia de los Biocombustibles*, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.
- J. Moncada, M. M. El-Halwagi, and C. A. Cardona, “Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case,” *Bioresour. Technol.*, vol. 135, pp. 533–543, May 2013.
- D. D. Macdonal, “Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim Acta 51*, pp. 1376–1388, 2006.

ASTM C1557-14, “Standard Test Method for Tensile Strength and Young’s Modulus of Fibers,”

*ASTM International*, 2014. [Online]. Available: [www.astm.org](http://www.astm.org).

Tolosa, R. A., Jimenez-Obando, G., Arias, N. P., Cardona, C. A., & Giraldo, O. (2014).

Cementitious Materials Reinforcement Using *Angustifolia kunth* Bamboo Fiber Covered with Nanostructured Manganese Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,

53(20), 8452-8463. <https://doi.org/10.1021/ie403958y>

## **Capítulo 9**

### **Evaluación del material cementicio como matriz potencial para elaboración de compositos**

#### **9.1 Sección experimental**

##### **9.1.1 Preparación de muestras de pasta, mortero y concreto de cemento hidráulico**

En este capítulo se presentan los resultados de un estudio de propiedades fisicoquímicas de diferentes muestras de concretos a través de técnicas instrumentales avanzadas, del comportamiento microscópico de muestras de concreto.

Para la realización de las actividades planteadas en los objetivos, se sintetizaron a nivel de laboratorio diferentes muestras de pasta de cemento, mortero y concreto con las pruebas básicas que se describen en la Tabla 9.1.

**Tabla 9.1** Pruebas básicas necesarias para implementar el estudio fisicoquímico

Actividades adicionales desarrolladas	Característica	Cantidad
Elaboración de muestras de pasta de cemento	Cubos de 5x5x5 cm	41
Elaboración de muestras de mortero	Cubos de 5x5x5 cm	42
Elaboración de muestras de concreto	Cubos de 5x5x5 cm	39
Elaboración de viguetas prismáticas de 5x6x60 cm para diseño de mezcla MR42	Viguetas prismáticas de 5x6x60 cm	18
Total de muestras sintetizadas		140

Actividades adicionales desarrolladas	Característica	Cantidad
Diseño de mezcla para concreto hidráulico MR 4.2	De acuerdo a análisis físico básico	2
Análisis por tamizado de arenas	-	3
Análisis por tamizado de gravas	-	3
Contenido de materia orgánica de arenas	Inmersión en NaOH al 1% por 24h	3
Peso específico de arenas	-	3
Prueba de cono arena	-	3
Peso saturado gravas	-	3
Peso saturados arenas	-	3
Peso específico de gravas	-	3
Peso suelto de arenas	-	3
Peso suelto de gravas	-	3
Peso compactado de arenas	-	3
Peso compactado de gravas	-	3
% de absorción de agua de arenas	-	3
% de absorción de gravas	-	3

De acuerdo con la Tabla 9.1, se elaboraron en total 140 muestras de material cementicio para obtener un panorama global de las condiciones que influyen las propiedades eléctricas de los materiales sometidos a estudio.

La elaboración de los materiales cementicios se realizó bajo las especificaciones del American Concrete Institute, bajo las normas ACI 211.1-91 y ACI 211, 2-98 (Abdun-Nur et al. 2002).

Se prepararon diversas muestras de pasta de cemento, mortero y concreto variando la relación agua/cemento entre 0.3 y 0.49, con diferentes relaciones de agregados finos y gruesos para un total de 140 muestras preparadas. El cemento utilizado en el estudio fue cemento ordinario gris Portland Tipo I marca ARGOS. La fracción de agregados gruesos se usó lavada y secada al aire, a la fracción de finos se le realizó el ensayo de contenido de materia orgánica resultando de tipo 2.

- **Pasta de cemento**

Las muestras fueron preparadas con agua potable y cemento portland tipo I, bajo el procedimiento relacionado en la norma INV E 321-07, que se describe brevemente a continuación:

- Se vertió la totalidad del agua de amasado en el recipiente (tazón).
- Se agregó el cemento y se dejó en reposo 30 segundos, para que absorbiera el agua.
- Se mezcló a velocidad lenta ( $140 \pm 5$  rpm) durante 30 segundos.

-Se detuvo la mezcladora por 15 segundos, durante los cuales con el raspador, se pasó la pasta que se había adherido a las paredes, al fondo del recipiente.

-Se mezcló a velocidad media ( $285 \pm 10$  rpm) durante 60 segundos. En la Figura 9.1, se puede observar el equipo con el cual se realizó la mezcla

*Figura 9.1* Equipo usado para la mezcla de pasta de cemento



Las muestras fueron codificadas de acuerdo con el siguiente ejemplo: P1-1 donde P simboliza la pasta de cemento, el primer numeral (1) la primera mezcla usada, el segundo numeral (1) corresponde al número de muestra y por consiguiente coincidirá con el tipo de



curado realizado al material. La mezcla fue vertida sobre moldes de bronce de 5x5x5 cm previamente engrasados.

▪ **Mortero**

Las muestras fueron preparadas de manera similar a la descrita para la pasta de cemento de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma INV E321-07.

-Se vertió toda el agua de amasado en el recipiente.

-Se agregó el cemento al agua y se mezcló a baja velocidad ( $140 \pm 5$  rpm) por 30 segundos.

-Se agregó lentamente la totalidad de la arena en un lapso de 30 segundos, mientras la mezcladora funciona a baja velocidad.

-Se detuvo la mezcladora, se cambió a velocidad rápida ( $285 \pm 10$  rpm) y se mezcló durante 30 segundos.

-Se detuvo la mezcladora durante 90 segundos. En los primeros 15 segundos de este intervalo, el mortero que se había adherido a las paredes se arrastró rápidamente hacia el fondo, para el resto del intervalo se tapó el recipiente.

-Finalmente se mezcló a velocidad rápida ( $285 \pm 10$  rpm), durante 60 segundos.

-Al requerirse un período de mezclado adicional, de acuerdo con la norma respectiva, se arrastró hacia el fondo el material adherido a las paredes, antes de iniciar el mezclado adicional.

Se mezcló mecánicamente, se vertió la mezcla en los moldes bajo las condiciones descritas más adelante. Las muestras se codificaron de acuerdo con el siguiente ejemplo: M1-1

donde M simboliza el mortero, el primer numeral (1) la primera mezcla de mortero usada, el segundo numeral (1) corresponde al número de muestra y por consiguiente coincidirá con el tipo de curado realizado al material. La mezcla fue vertida sobre moldes de bronce de 5x5x5 cm previamente engrasados.

- **Concreto**

La mezcla de estas muestras se realizó de manera manual por dificultad en el mezclado con los agregados gruesos. Se adicionó la cantidad de cemento requerida, los agregados finos y gruesos y por último el agua. Las muestras fueron codificadas con la letra inicial C, seguida por un numeral que representa el número de mezcla empleado y por último un numeral adicional que representa el número de muestra (C1-1 muestra de concreto de mezcla 1, número de muestra 1). La mezcla fue vertida sobre moldes de bronce de 5x5x5 cm previamente engrasados.

### **9.1.2 Características de las arenas y gravas usadas en el estudio**

Los agregados finos tuvieron un módulo de finura de 2.2, un contenido de materia orgánica de 2 (de acuerdo con la Norma INV-E 212-07) y un porcentaje de absorción de 3.0% (de acuerdo con el procedimiento descrito en la Norma INV E 216-07).

Para las diferentes gravas usadas el tamaño máximo fue de  $\frac{1}{2}$ “, porcentaje de absorción de 2.9%.

### 9.1.3 Diseño de mezcla de concreto hidráulico MR42

A partir de los datos de la caracterización de las arenas y gravas se elaboraron dos diseños de mezcla plástica y se prepararon viguetas de 5cm\*6cm\*60cm y cubos de 5cm\*5cm\*5cm, como se muestra en la Figura 9.2, se sometieron a las mismas condiciones descritas en el proceso de curado. Las viguetas fueron sometidas solamente a curado en agua en un tanque a la intemperie y dos curados en aire, uno en un cuarto con condiciones de humedad y temperatura controladas a 21°C y 50% HR, y el otro en un cuarto a condiciones ambientales no controladas. Las muestras provenientes de este proceso tienen los códigos C22 y C23. Se midió el “*slump*” de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma INV E-404-07.

*Figura 9.2 Preparación de viguetas*



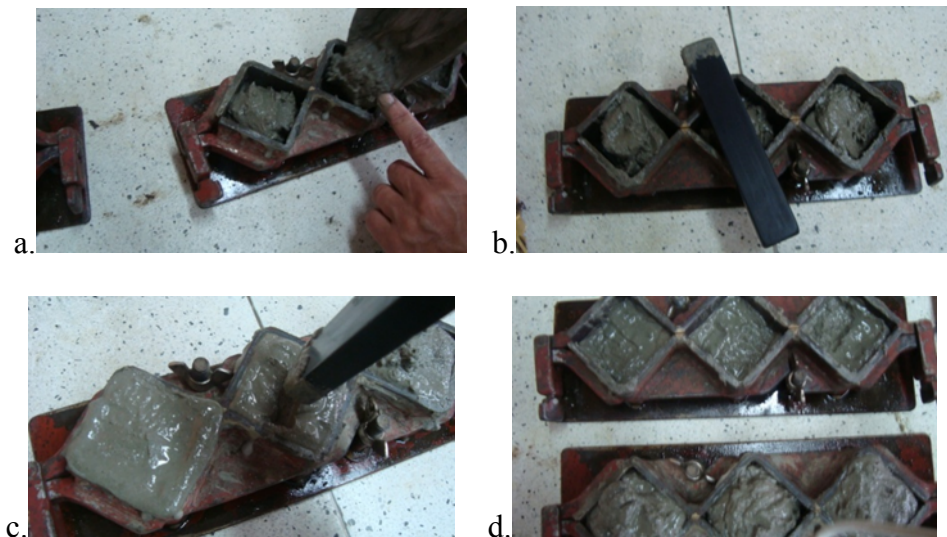
### 9.1.4 Enmoldado y desenmoldado de las muestras

El vertimiento de las mezclas sobre los moldes se realizó en tres capas y cada capa se apisonó 16 veces sobre cada cara (muestras de pasta de cemento y mortero) o 25 veces

(muestras de concreto). Las muestras de pasta de cemento y de mortero se apisonan con pisón de neopreno, las muestras de concreto se apisonan con varilla de metálica redonda en la punta, finalmente se dejaron fraguando a temperatura ambiente por 24h y después de este tiempo las muestras se desenmoldaron y se pasaron al proceso de curado. En la Figura 9.3 se puede observar el proceso de enmoldado.

**Figura 9.3** Procedimiento de enmoldado de las muestras

(a) Vertimiento de la mezcla por capas, (b) y (c) apisonado con pisón de neopreno, (d) enrasado y disposición final de la muestra.



### 9.1.5 Curado

Dado que el curado es el proceso que otorga, en gran medida, la resistencia final al material cementicio, se utilizaron tres procedimientos para evaluar su efecto sobre las propiedades de conducción.

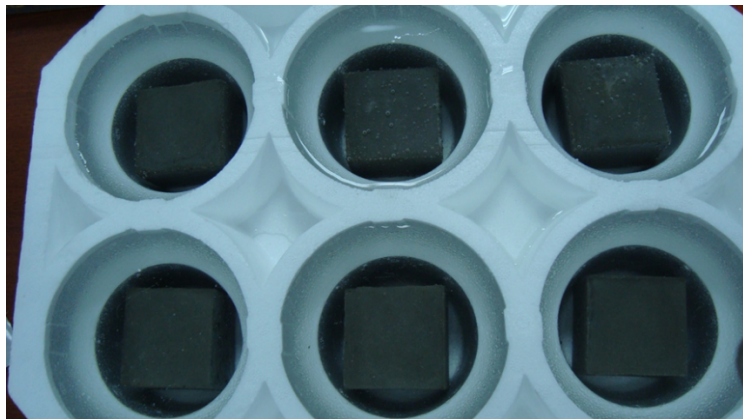
▪ **Procedimiento 1**

Algunas muestras provenientes del mismo lote, se colocaron inicialmente en recipientes de icopor o en recipientes plásticos de 600mL o en beakers de 400mL, se llenaron con agua potable hasta 2/3 del volumen y se ajustó el volumen para garantizar que durante todo el proceso las muestras estuviesen totalmente sumergidas. Este curado se realizó a 21°C y 50% de humedad relativa durante 7 y 28 días continuos. En las Figuras 9-4 a 9-7 se pueden observar evidencias del procedimiento.

*Figura 9.4 Llenado del recipiente de curado*

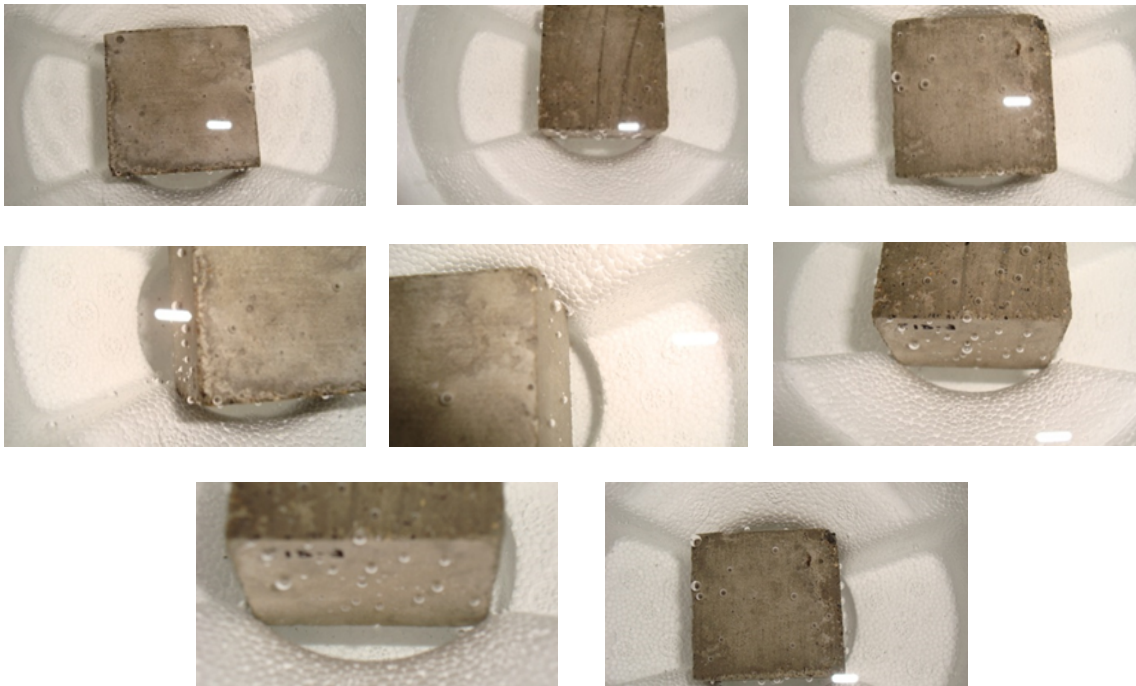


*Figura 9.5 Dispositivo 1, usado para el curado de las muestras a temperatura ambiente*



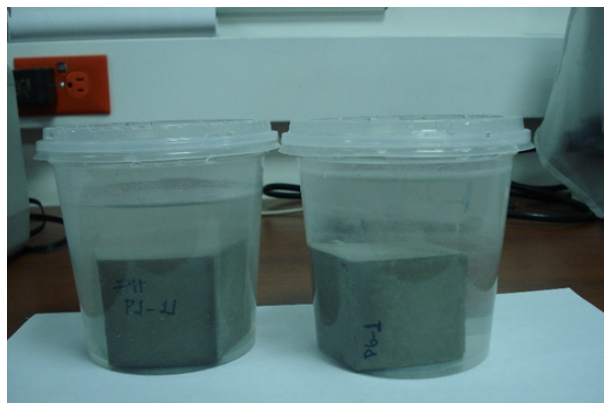
**Figura 9.6** Proceso inicial de contacto entre el agua de curado y la muestra

En este se puede observar el desplazamiento de aire en las muestras evidenciado por la formación de burbujas de tamaño uniforme por las caras expuestas de la muestra.



**Figura 9.7** Dispositivo 2

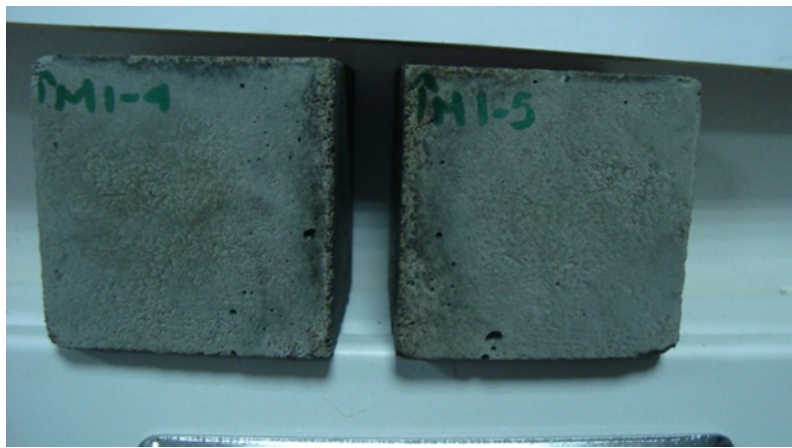
Usado con más frecuencia en este estudio para la etapa de curado de las muestras



### ▪ Procedimiento 2

Algunas muestras provenientes del mismo lote se dejaron expuestas al aire en un laboratorio con condiciones ambientales controladas de 21°C y 50% de humedad relativa durante 7 y 28 días continuos como se observa en la Figura 9.8.

*Figura 9.8 Muestras sometidas a curado en aire en ambiente controlado*



### ▪ Procedimiento 3

Diferentes muestras fueron sumergidas en agua potable en recipientes de vidrio de 400mL llenos hasta 2/3 partes del volumen para garantizar inmersión total de la muestra y se sometieron a un precurado a una temperatura de 85°C entre 14h y 18h, como se muestra en la Figura 9.9, se sacaron de la incubadora y se continuó el proceso de curado a 21°C sumergidas en la misma agua durante 6 días y 28 días adicionales. Los volúmenes de agua fueron ajustados durante todo el proceso para garantizar condiciones óptimas del procedimiento.

*Figura 9.9* Precurado de las muestras a 85°C



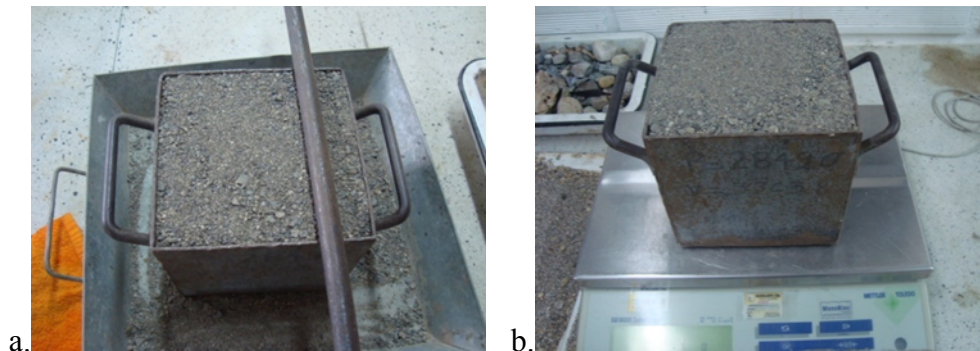
### 9.1.6 Análisis granulométrico de las arenas

El análisis granulométrico de las arenas y gravas empleadas en el estudio se realizó bajo la norma INV E 213-07 de Invias.

### 9.1.7 Determinación de la densidad de las arenas

La densidad aparente, nominal y bulk fueron calculadas bajo la norma NTC 176:1995 (Primera actualización), INVE 222-07 e INV E223-07. El peso unitario suelto de arena y peso unitario suelto y compactado de gravas se obtuvo mediante la norma INVE212-07.

*Figura 9.10* Procedimiento para el cálculo del peso suelto en arena





### 9.1.8 Caracterización de las muestras de pasta, mortero y concreto de cemento hidráulico

#### ▪ **Análisis elemental por absorción atómica**

Los análisis de composición elemental fueron realizados en un espectrómetro de absorción atómica. Diferentes muestras fueron sometidas previamente a una digestión en una mezcla de HF y HCl concentradas a una temperatura cercana a los 100°C, para el análisis de metales como Na, Ca, Mg, K, Fe, Al. Se realizó una adición de LaCl<sub>3</sub> para evitar interferencias en las mediciones. Los ensayos se realizaron bajo las normas reportadas para análisis de metales del Standard Methods y de acuerdo con las sugerencias realizadas en el manual de funcionamiento del equipo de absorción atómica Perkin Elemer 3110.

**Tabla 9.2** Pruebas básicas necesarias para realizar el estudio

Actividad adicional desarrollada	Características	Cantidad
Preparación de muestras para absorción atómica	Digestión de muestras de concretos, morteros y pasta de cemento en HCl y/o HF	Para 56 análisis de metales

#### ▪ **Difracción de rayos X**

En el estudio estructural por difracción de rayos X, se eligieron muestras representativas del material puro (cemento *Portland Tipo I*), una muestra de pasta de cemento, seis muestras de concreto proveniente de dos diseños de mezcla a tres edades de curado. Los patrones de difracción de rayos-X (XRD) se realizaron sobre muestras de cemento, pasta de cemento, mortero, concreto y asfalto, previo al ensayo de difracción, las muestras de material

cementicio en forma de cubos, fueron pulverizadas tomando la parte externa que estuvo en contacto por mayor tiempo con el medio de curado. El análisis se realizó a temperatura ambiente, usando un difractómetro Rigaku MiniFlex II equipado con una fuente de radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda= 1.540562 \text{ \AA}$ ) a 30 kV y 15 mA, en modo continuo, los datos se tomaron en intervalo  $2\theta$  de 3 a  $70^\circ$  con una velocidad de barrido de  $5^\circ/\text{min}$  y un ancho de muestreo de  $0.02^\circ$ . La identificación de las fases cristalográficas se realizó de manera cualitativa teniendo en cuenta los reportes de la literatura.

#### ▪ **Estudio morfológico por microscopía**

Las micrografías ópticas se realizaron a todas las muestras preparadas en diferentes fases de curado. Los equipos utilizados para este propósito se describen a continuación:

Microscopio óptico Olympus CH30 con objetivos EA4, EA40 y EA10. Estereoscopio Leica Zoom 2000 con aumentos de 10.5x, 12x, 15x, 20x, 25x, 30x, 35x, 40x y 45x. Las imágenes fueron capturadas con una cámara digital Sony Cyber-shot de 7.2 MPíxeles, con aumentos de 1x a 3x para zoom óptico y por encima de este y hasta 3.6x para zoom digital y F2.8 a F5.2 (relación entre distancia focal y apertura efectiva) equipada con una memoria de 4.2 GB que fueron transferidas a un computador para análisis posteriores. Los aumentos de las imágenes se calcularon teniendo en cuenta el aumento con el que se graduó el estereomicroscopio y el aumento de la cámara de la siguiente manera:

Para un aumento del estereomicroscopio de 10.5x y un aumento de la cámara de 3x el aumento de la imagen se reporta como 31.5x. Se reporta adicionalmente el F/número.

**Tabla 9.3** *Parámetros físicos variados para el estudio de microscopía*

<b>VARIABLES DE ESTUDIO ANALIZADAS PARA DIFRACCIÓN DE RAYOS X, MICROSCOPIA ÓPTICA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>CANTIDAD</b>
Relación agua/cemento de pasta de cemento	0.3, 0.4, 0.42, 0.45, 0.49	4 relaciones estudiadas, entre 6 y 9 muestras por relación agua/cemento
Relación agua/cemento de morteros	0.3, 0.4, 0.42, 0.45, 0.49	4 relaciones estudiadas, entre 6 y 9 muestras por relación agua/cemento
Relación agua/cemento de concretos	0.4, 0.42, 0.45, 0.49	3 relaciones estudiadas, entre 6 y 9 muestras por relación agua/cemento
Edad de curado en agua a 21°C	Hasta 28 días	Testeo a 7 y 28d
Edad de curado en aire a 21°C y 50% HR	Hasta 28 días	Testeo a 7 y 28d
Edad de curado inicial a 85°C por 24h y luego a 21°C inmersos en agua	Hasta 28 días	Testeo a 7 y 28d
Degradación acelerada por inmersión en solución salina bajo la Norma ASTM B117	Luego de 28 días de curado, se dejan 7 días en NaCl al 5%	Testeo a 7d
Temperatura de curado para análisis de rayos X	21°C, 40°C	Testeo para M01, P4, C21, C22, cemento Portland

▪ **Pruebas de degradación acelerada**

Las muestras provenientes de los diferentes tipos de curado se sometieron a un proceso cíclico de degradación acelerada por 7 días con una solución salina de NaCl al 5% y a 50°C de acuerdo con la Norma ASTM B117.

**Tabla 9.4** Muestras seleccionadas para los ensayos de degradación acelerada

Pasta de cemento							
P1-1	P1-7	P2-2	P4-3	P5-3	P6-6	-	-
P1-2	P1-8	P2-4	P4-6	P5-6	-	-	-
P1-3	P1-9	P2-7	P4-8	-	-	-	-
P1-4	-	-	-	-	-	-	-
Morteros							
M1-3	-	M9-3	-	M10-3	M11-7	-	Mo1-1
M1-4	-	M9-6	-	M10-6	M11-1	-	Mo2-1
M1-7	-	M9-7	-	M10-9	M11-5	-	M01-3
Concretos							
C13-1	C14-1	C21-3	C22-7A	C22-9A	C22-12A	C23-4	C2
C13-4	C14-4	C21-4	C22-7B	C22-9B	C22-12B	C23-5	C2B
C13-9	C14-8	C21-7	C22-8-A	C22-10A	C22-14-A	C23-6	C2
-	-	-	C22-8-B	C22-10B	C22-14-B	-	-

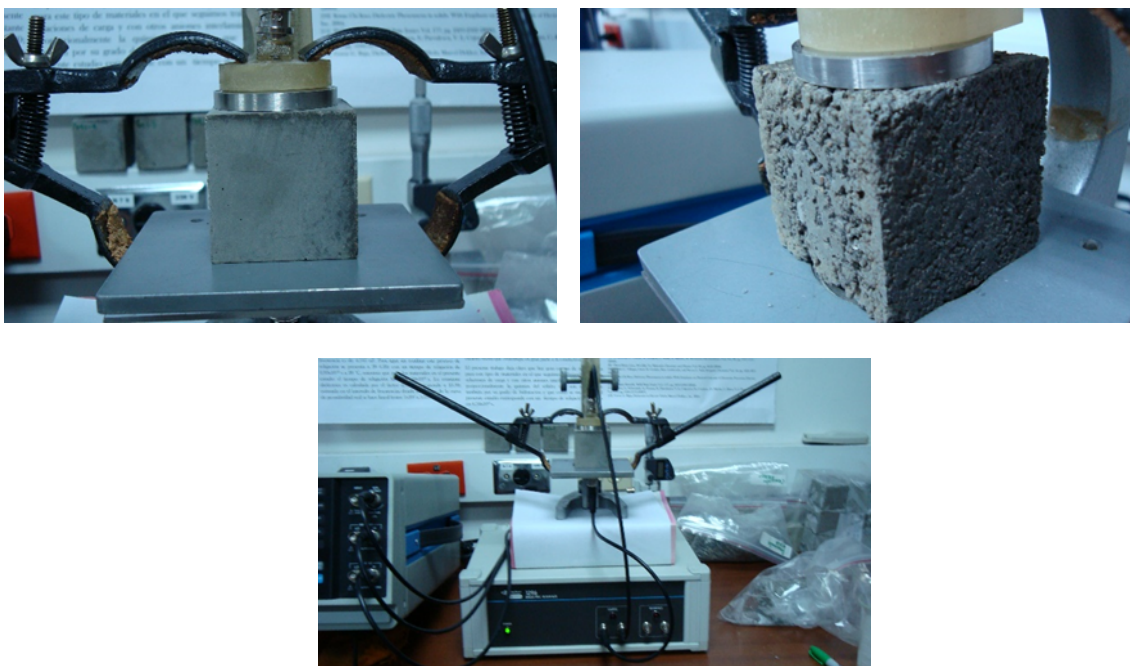
▪ **Análisis de las propiedades eléctricas conductividad**

El análisis de la conductividad AC se realizó mediante espectroscopia de impedancia para muestras de pasta de cemento, mortero y concreto de forma cúbica de tamaño 50\*50\*50 mm y de asfalto se realizaron a 21°C y 50% HR en un equipo SOLARTRON 1260 acoplado a una interfase dieléctrica SOLARTRON 1296, con una celda de prueba fabricada en acero AICI 304, equipada con dos electrodos del tipo bloqueantes en disposición paralela, que pueden ser ajustados al tamaño de la muestra. La configuración del ensayo fue de dos puntas del tipo acero/muestra/acero, ver Figura 9.11, la distancia entre el electrodo

de trabajo y de referencia fue de 50 mm para el material cementicio, el diámetro efectivo para el electrodo de trabajo fue de 20 mm. El electrodo de trabajo posee un anillo guarda para evitar efectos de borde y corrientes parásitas, el equipo SOLARTRON 1260 tiene una resistencia de entrada de  $1M\Omega$  y aproximadamente 35 pF de capacitancia interna de entrada (Hsieh, Ford, Mason, & Pederson, 1996). La capacitancia de la celda vacía se calculó en  $4.427 \times 10^{-13}$  F asumiendo la configuración de un capacitor de placas paralelas. Los datos de impedancia se registraron con el software Smart versión 3.1, en un rango de frecuencias de 10 MHz hasta 0.1 Hz, con una amplitud de voltaje de entre 100 y 900mV rms para optimizar la adquisición de datos, luego de este procedimiento se eligió un voltaje de 700mV rms para el análisis de los materiales cementicios los análisis se realizaron por duplicado para evaluar la reproducibilidad de los resultados. El ajuste de los resultados experimentales y la simulación del circuito equivalente se efectuaron con el método CNLS (Mínimos Cuadrados no lineales) del software Z-view, versión 3.2, con 100 iteraciones y 10 adicionales para optimización. Para verificación de la estabilidad del sistema, después de cada simulación se aplicaron las transformadas de Kramers-Kronig según se reporta en la literatura (D. D. Macdonald, 2006)(J. R. Macdonald, 2001).

Previo al proceso de curado, las muestras fueron sometidas a ensayos eléctricos y este momento se tomó como tiempo cero, luego se analizó el comportamiento eléctrico a diferentes edades y condiciones de curado.

**Figura 9.11** Dispositivo experimental para la toma de las mediciones eléctricas de los cubos



## 9.2 Descripción de las muestras sometidas a estudio

**Tabla 9.5** Descripción de las muestras sometidas a estudio

Ítem	Muestra	relación Agua/cemento	g de agua	g cemento	g arena	g grava	Método de curado
1	M01-1	0.4	183.5	459.1	0	459.1	inmersión en agua a 21°C
2	M01-2	0.4					
3	M01-3	0.4					
4	M02-1	0.4	137	324.5	0	685	inmersión en agua a 21°C
5	M02-2	0.4					
6	M02-3	0.4					
7	P1-1	0.3	364.5	1215	0	0	inmersión en agua a 21°C
8	P1-2	0.3					
9	P1-3	0.3					
10	P1-4	0.3	364.5	1215	0	0	aire 21°C 50%HR
11	P1-5	0.3					
12	P1-6	0.3					

**Tabla 9.5** Descripción de las muestras sometidas a estudio (Continuación)

Ítem	Muestra	relación Agua/cemento	g de agua	g cemento	g arena	g grava	Método de curado
13	P1-7	0.3	364.5	1215	0	0	Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C
14	P1-8	0.3					
15	P1-9	0.3					
16	P1-10	0.3					Inmersión en agua a 21°C
17	P1-11	0.3					
18	M1-1	0.4	275.25	688.65	688.65	0	Inmersión en agua a 21°C
19	M1-2	0.4					
20	M1-3	0.4					
21	M1-4	0.4					
22	M1-5	0.4					Aire 21°C 50%HR
23	M1-6	0.4					
24	M1-7	0.4					
25	M1-8	0.4					
26	M1-9	0.4					Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C
27	P2-1	0.4					
28	P2-2	0.4	558	1394	0	0	Inmersión en agua a 21°C
29	P2-3	0.4					
30	P2-4	0.4					
31	P2-5	0.4					Aire 21°C 50%HR
32	P2-6	0.4					
33	P2-7	0.4					
34	P2-8	0.4					
35	P2-9	0.4					Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C

**Tabla 9.5** Descripción de las muestras sometidas a estudio (Continuación)

Ítem	Muestra	relación Agua/cemento	g de agua	g cemento	g arena	g grava	Método de curado				
36	C13-1	0.4	382.9	830.5	820.5	1641	Inmersión en agua a 21°C				
37	C13-2	0.4									
38	C13-3	0.4									
39	C13-4	0.4					325	820.5	1641	820.5	Aire 21°C 50%HR
40	C13-5	0.4									
41	C13-6	0.4									
42	C13-7	0.4									Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C
43	C13-8	0.4									
44	C13-9	0.4									
45	C14-1	0.4	453	1010	1578	2020	Inmersión en agua a 21°C				
46	C14-2	0.4									
47	C14-3	0.4									
48	C14-4	0.4					Aire 21°C 50%HR				
49	C14-5	0.4									
50	C14-6	0.4									
51	C14-7	0.4						Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C			
52	C14-8	0.4									
53	C14-9	0.4									
54	C21-1	0.45	453	1010	1578	2020	Inmersión en agua a 21°C				
55	C21-2	0.45									
56	C21-3	0.45									
57	C21-4	0.45					Aire 21°C 50%HR				
58	C21-5	0.45									
59	C21-6	0.45									
60	C21-7	0.45						Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C			
61	C21-8	0.45									
62	C21-9	0.45									



**Tabla 9.5** Descripción de las muestras sometidas a estudio (Continuación)

Ítem	Muestra	relación Agua/cemento	g de agua	g cemento	g arena	g grava	Método de curado
63	M9-1	0.3	151.5	505	789	0	Inmersión en agua a 21°C
64	M9-2	0.3					
65	M9-3	0.3					
66	M9-4	0.3					Aire 21°C 50%HR
67	M9-5	0.3					
68	M9-6	0.3					
69	M9-7	0.3					
70	M9-8	0.3					
71	M9-9	0.3					453
72	P4-1	0.45					
73	P4-2	0.45					
74	P4-3	0.45	Aire 21°C 50%HR				
75	P4-4	0.45					
76	P4-5	0.45					
77	P4-6	0.45					
78	P4-7	0.45					
79	P4-8	0.45	Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C				
80	P4-9	0.45					
81	M10-1	0.45		453	1010	1578	0
82	M10-2	0.45					
83	M10-3	0.45					
84	M10-4	0.45	Aire 21°C 50%HR				
85	M10-5	0.45					
86	M10-6	0.45					
87	M10-7	0.45					
88	M10-8	0.45					
89	M10-9	0.45	Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C				

**Tabla 9.5** Descripción de las muestras sometidas a estudio (Continuación)

Ítem	Muestra	relación Agua/cemento	g de agua	g cemento	g arena	g grava	Método de curado
90	C22-1	0.42	5600	13200	10800	16500	Inmersión en agua a 21°C
91	C22-2	0.42					
92	C22-3	0.42					Aire a 21°C 50%HR
93	C22-4	0.42					
94	C22-5	0.42					
95	C22-6	0.42					
96	C22-7	0.42					Vigueta en aire a 21C
97	C22-8	0.42					Vigueta en aire a 100% HR
98	C22-9	0.42					Vigueta en agua a 21C
99	C22-10	0.42					Viguetas en aire a 21C en aire a 21C
100	C22-11	0.42					
101	C22-12	0.42					Viguetas en aire a 100% HR en aire a 100% HR
102	C22-13	0.42					
103	C22-14	0.42					Viguetas en agua a 21C en agua a 21C
104	C22-15	0.42					

**Tabla 9.5** Descripción de las muestras sometidas a estudio (Continuación)

Ítem	Muestra	relación Agua/cemento	g de agua	g cemento	g arena	g grava	Método de curado
105	P5-1	0.42	258.16	602.36	0	0	Aire a 21°C 50%HR
106	P5-2	0.42					
107	P5-3	0.42					
108	P5-4	0.42					Inmersión en agua a 21°C
109	P5-5	0.42					
110	P5-6	0.42					
111	M11-1	0.42	424.2	1010	815.8	0	Inmersión en agua a 21°C
112	M11-2	0.42					
113	M11-3	0.42					
114	M11-4	0.42					Aire a 21°C 50%HR
115	M11-5	0.42					
116	M11-6	0.42					
117	M11-7	0.42					Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C
118	M11-8	0.42					
119	M11-9	0.42					
120	P6-1	0.5	307.4	614.7	0	0	Inmersión en agua a 21°C
121	P6-2	0.5					
122	P6-3	0.5					Aire a 21°C
123	P6-4	0.5					
124	P6-5	0.5					Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C
125	P6-6	0.5					

**Tabla 9.5** Descripción de las muestras sometidas a estudio (Continuación)

Ítem	Muestra	relación Agua/cemento	g de agua	g cemento	g arena	g grava	Método de curado
126	C23-1	0.49	4300	8800	17800	12700	Inmersión en agua a 21°C
127	C23-2	0.49					
128	C23-3	0.49					
129	C23-4	0.49					Aire a 21°C
130	C23-5	0.49					
131	C23-6	0.49					Inmersión en agua a 85°C por 18h y luego a 21°C
132	C23-7	0.49					
133	C23-8	0.49					Viguetas en aire a 100% HR en aire a 100% HR
134	C23-9	0.49					
135	C23-10	0.49					
136	C23-11	0.49					Viguetas en agua a 21°C
137	C23-12	0.49					
138	C23-13	0.49					
139	C23-14	0.49					
140	C23-15	0.49					

**Tabla 9.6** *Parámetros variados para el estudio de las propiedades eléctricas*

<b>VARIABLES DE ESTUDIO ANALIZADAS PARA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>CANTIDAD</b>
Relación agua/cemento de pasta de cemento	0.3, 0.4, 0.42, 0.45, 0.49	5
Relación agua/cemento de morteros	0.3, 0.4, 0.42, 0.45, 0.49	4
Relación agua/cemento de concretos	0.4, 0.42, 0.45, 0.49	3
Edad de curado en agua a 21°C	Hasta 28 días	Testeo diario los primeros 7 días, luego cada 3 días*
Edad de curado en aire a 21°C y 50% HR	Hasta 28 días	Testeo diario los primeros 7 días, luego cada 3 días*
Edad de curado inicial a 85°C por 24h y luego a 21°C inmersos en agua	Hasta 28 días	Testeo diario los primeros 7 días, luego cada 3 días*
Degradación acelerada por inmersión en solución salina en cámara cíclica básica Norma ASTM B117	7 días en NaCl al 5%	Testeo de muestras cada 3 días aproximadamente y a 7 días de exposición*

\*Nota: en este capítulo solo se presentan los resultados medidos a partir de espectroscopia de impedancia de los materiales a las siguientes edades: luego del fraguado, a 7 y 28 días de curado y luego del proceso de degradación acelerada.

Los ensayos de difracción de rayos X, espectroscopia de impedancia y de degradación acelerada, se realizaron bajo las Normas ASTM C 1365-06 (ASTM 2011), ASTM D 150-98 (ASTM 2004), ASTM B117 (ASTM 2017) y a través de los procedimientos técnicos y métodos normalizados desarrollados en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales. Los análisis de microscopía óptica se realizaron de acuerdo con métodos desarrollados en el mismo laboratorio.

## **9.3 Resultados y discusión**

### **9.3.1 Síntesis de los materiales**

Una vez obtenida la mezcla de pasta de cemento, mortero o concreto, el tiempo de fraguado en aire no fue variado y permaneció en 24h. Antes de ser sometidos a los diferentes procedimientos de curado, los materiales fueron evaluados eléctricamente para empezar el tiempo cero de reacción de hidratación.

Un día después de ser sometidas al curado en agua potable se verificó el pH, el cual osciló entre 11.787 y 12.630, sugiriendo liberación de  $\text{Ca(OH)}_2$  de la matriz cementícea.

**Figura 9.12** Medición de pH a las 24h de curado



**Figura 9.13** Material lixiviado durante el proceso de curado en agua

*De las muestras de mortero y pasta de cemento*



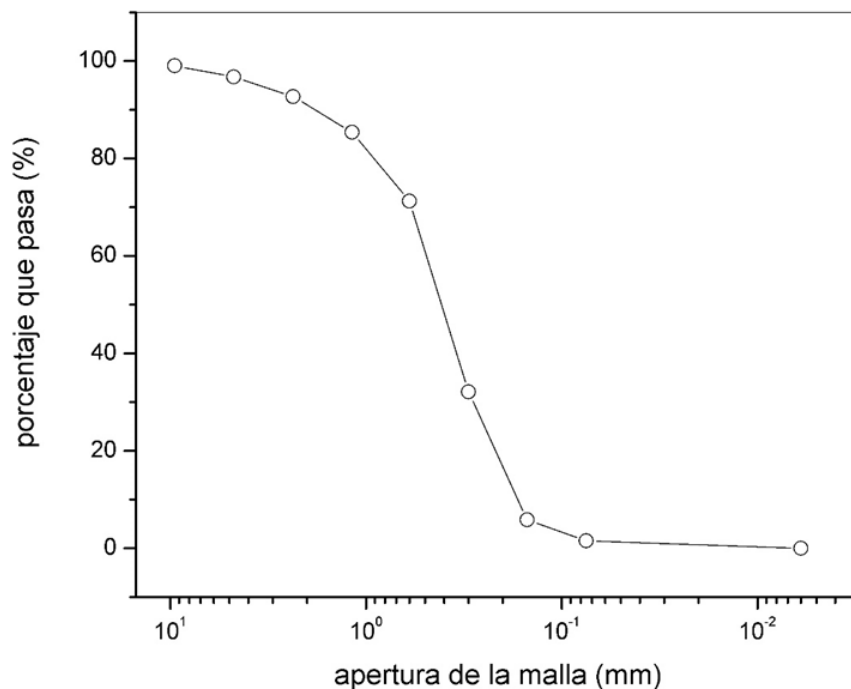
### 9.3.2 Análisis granulométrico de las arenas y gravas para la preparación del concreto hidráulico

*Tabla 9.7 Análisis granulométrico ARENA 2*

<b>Tamiz</b>	<b>Peso retenido (g)</b>	<b>Porcentaje retenido</b>	<b>Porcentaje acumulado</b>	<b>Porcentaje que pasa</b>
3/8''	26.9	0.99	0.99	99.01
4	62.4	2.29	3.28	97.71
8	109.1	4.00	7.28	96.00
16	200.4	7.35	14.63	92.65
30	385.6	14.15	28.77	85.85
50	1065.8	39.10	67.87	60.90
100	716.8	26.29	94.17	73.71
200	118.2	4.34	98.50	95.66
Fondos	23.5	0.86	99.37	99.14
Peso total	2726	-	-	-



**Figura 9.14** Gradación de agregados finos utilizados en los morteros y concretos

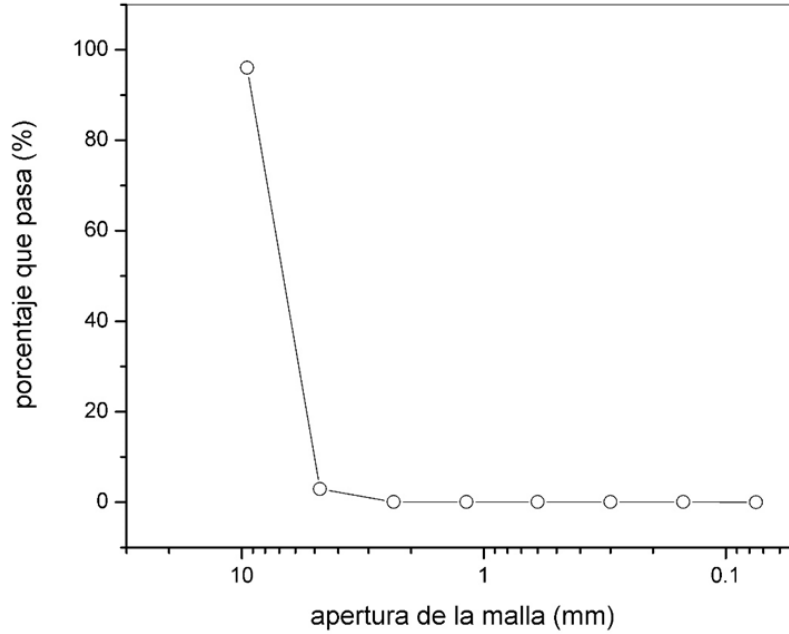


**Tabla 9.8** Análisis granulométrico GRAVA 2

Utilizada para las mezclas de mortero y concreto

Tamiz	Peso retenido (g)	Porcentaje retenido	porcentaje acumulado	porcentaje que pasa
3 /8	144.9	3.95	3.95	96.05
4	3422	93.17	97.11	2.89
8	103.8	2.83	99.94	0.06
16	0.7	0.02	99.96	0.04
30	0	0.00	99.96	0.04
50	0	0.00	99.96	0.04
100	0	0.00	99.96	0.04
200	1.4	0.04	99.99	0.01
Peso total	3673			

**Figura 9.15** Agregados gruesos usados en las mezclas de concreto



La norma ASTM C 33-90, reporta que el requerimiento para la gradación de los finos en la arena debe cumplir con lo estipulado en la Tabla 9-9.

**Tabla 9.9** Requerimientos granulométricos de los finos en arenas  
De acuerdo con la Norma ASTM C 33-90

Malla		Porcentaje que pasa
9.5 mm	3/8"	100
4.75 mm	No. 4	95 a 100
2.36 mm	No. 8	80 a 100
1.18 mm	No. 16	50 a 85
600 µm	No. 30	25 a 60
300 µm	No. 50	10 a 30
150 µm	No. 100	2 a 10

### 9.3.3 Densidad de las gravas y arenas para la preparación del concreto hidráulico

*Tabla 9.10 Características de los agregados finos*

<b>P.E.S.S.S (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.62
<b>Peso unitario suelto</b>	1.425
<b>Contenido de materia orgánica</b>	2.0
<b>Absorción</b>	3.0%
<b>Módulo de finura</b>	2.2

*Tabla 9.11 Características de los agregados gruesos*

<b>P.E.S.S.S (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.62
<b>Peso unitario suelto</b>	1.539
<b>Peso unitario compactado (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.407
<b>Absorción</b>	2.9%
<b>Tamaño máximo (pulg)</b>	1/2"

*Tabla 9.12 Agregados Gruesos*

<b>Densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.72
<b>Densidad Nominal</b>	2.79
<b>Densidad aparente Bulk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.69
<b>Absorción</b>	1.4%
<b>Tamaño máximo (pulg)</b>	1/2"

**Tabla 9.13** Agregados finos

<b>Densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.60
<b>Densidad Nominal</b>	2.73
<b>Densidad aparente Bulk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.53
<b>Absorción</b>	3.0%
<b>Tamaño máximo (pulg)</b>	½"

**Nota:** los agregados finos de CI Grodco SA, se usaron además para el diseño de la mezcla de concreto C23.

### 9.3.4 Absorción atómica

Los resultados de absorción atómica que se presentan corresponden a la de algunas muestras representativas.

**Tabla 9.14** Resultados de absorción atómica de muestras de material cementicio

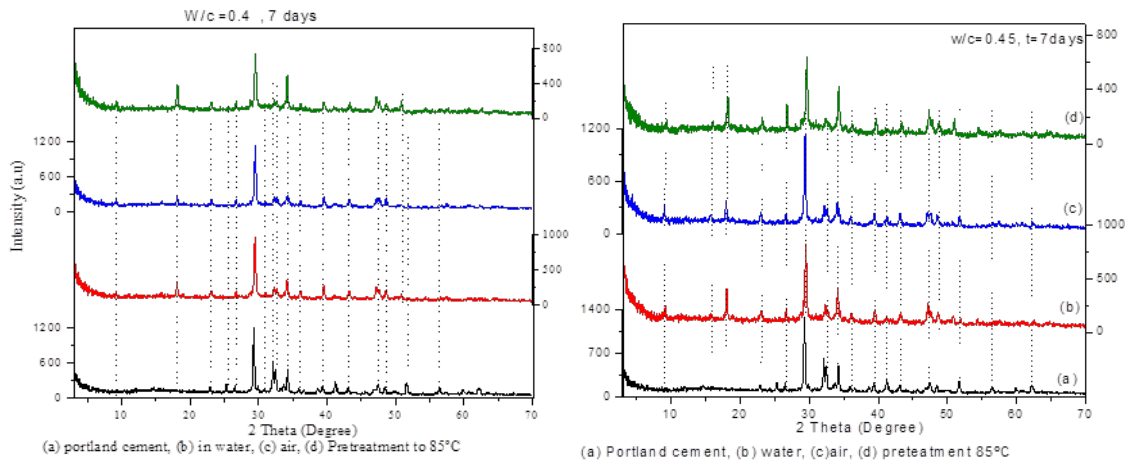
<b>Muestra</b>	<b>Masa de muestra (g)</b>	<b>Volumen aforado (ml)</b>	<b>K (cmol/Kg)</b>	<b>Ca (cmol/Kg)</b>	<b>Mg (cmol/Kg)</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Na (cmol/Kg)</b>
P1-1	0.1012	50	0.06	302.67	14.19	685	4.00	0.37	0.52	8.97
P2-1	0.1005	50	0.51	319.08	15.3	748	4.78	0.40	0.60	23.79
P2-8	0.1000	50	1.02	266.97	14.34	727	3.96	0.41	0.13	9.21
P4-3	0.1000	50	55.35	4.89	0.11	169	0.09	0.11	0.54	572.85
C13-5	0.1095	50	109.62	480.87	217.11	1203	7.86	0.21	0.5	411.18
C14-9	0.1077	50	0.81	104.22	8.16	677	2.35	0.46	0.09	8.13
Cemento Portland tipo I	0.1000	50	64.41	0.60	0.07	113	0.07	0.13	0.06	584.34

En la Tabla 9.14 puede observarse que existió una variación en el contenido de los metales de acuerdo con la mezcla utilizada, probablemente producida por lixiviación de estos en el medio de curado, el alto contenido de Na en la muestra P4-3 con respecto a las demás mezclas, se debe a que esta muestra proveniente del ensayo de degradación en la cámara salina, lo que indica incorporación de Na en la matriz cementicia. Sin embargo, el contenido de sodio en el cemento portland es el mayor en las muestras estudiadas.

### 9.3.5 Resultados caracterización pasta de cemento

*Figura 9.16 Patrones de difracción de Rayos X para pasta de cemento curado por 7 días*

(a) Cemento Portland puro, (b) Curado en agua, (c) Curado en aire, (d) Pretratado a 85°C en agua.

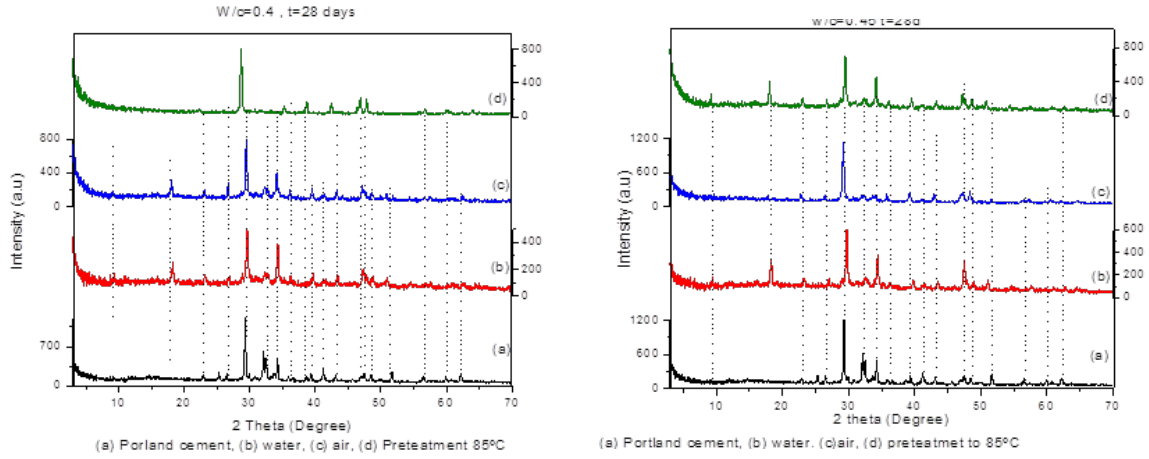


**w/c= 0.4**

**w/c=0.4**

**Figura 9.17** Patrones de difracción de Rayos X para pasta de cemento curado por 28 días

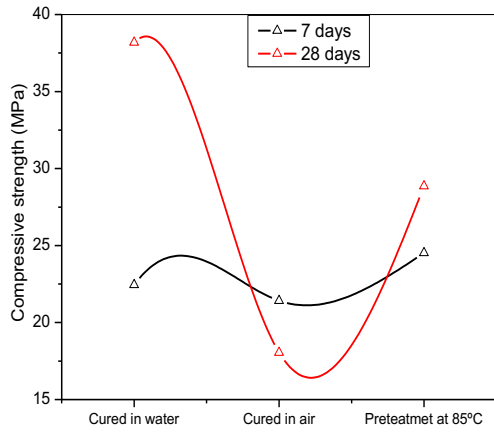
(a) Cemento Portland puro, (b) Curado en agua, (c) Curado en aire, (d) Pretratado a 85°C en agua.



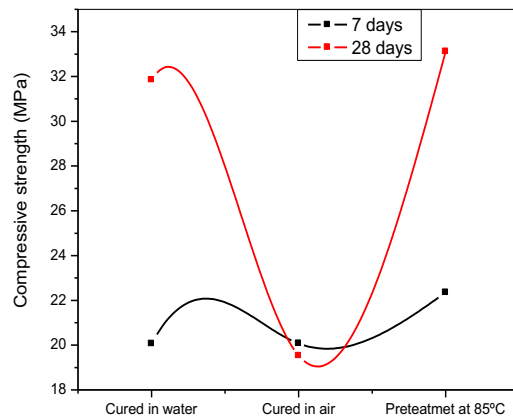
**w/c= 0.4**

**w/c=0.4**

**Figura 9.18** Resistencia a la compresión

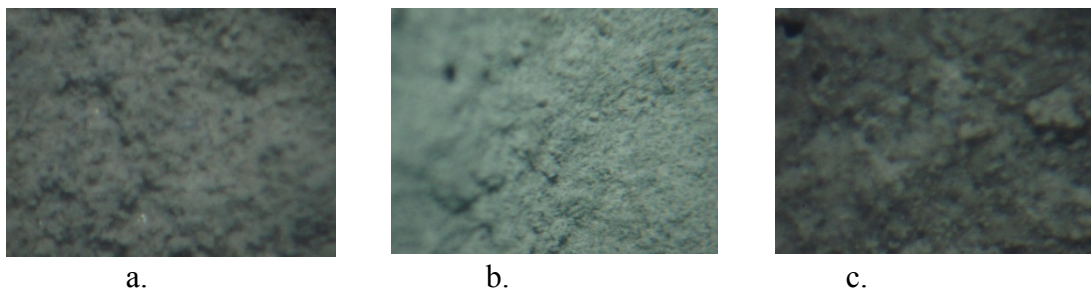


**w/c= 0.4**

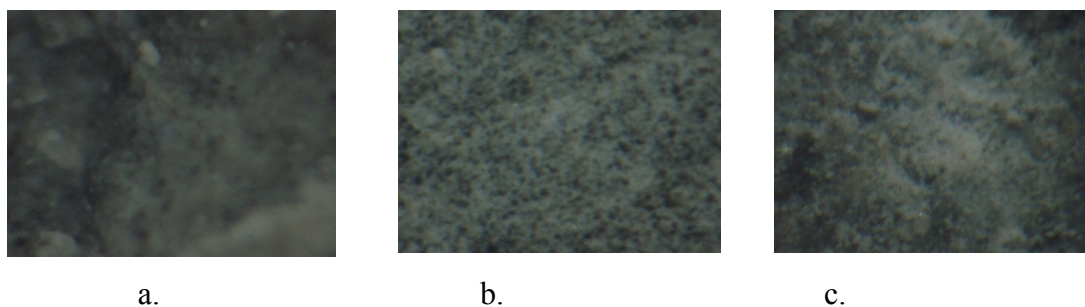


**w/c=0.4**

**Figura 9.19** Microscopía óptica  $W/C= 0.4$

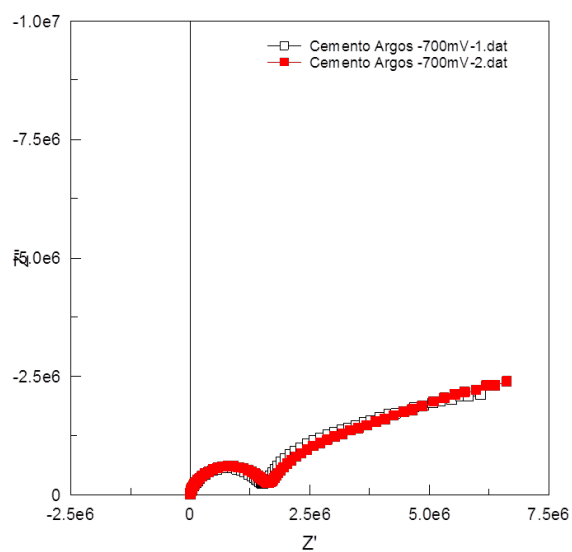


**Figura 9.20** Microscopía óptica  $W/C= 0.45$



### 9.3.6 Análisis eléctrico del cemento portland tipo I

**Figura 9.21** Diagrama de Nyquist para cemento Portland en polvo



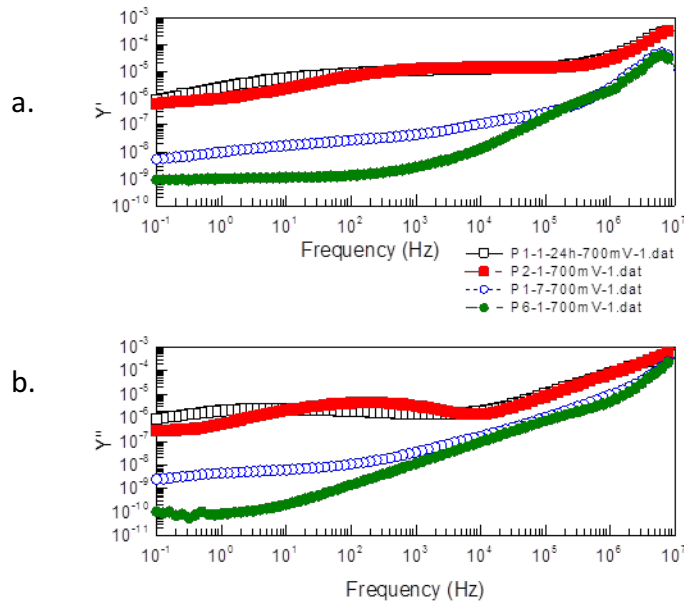
La Figura 9.21 representa el diagrama de Nyquist para el cemento portland tipo I en polvo, datos que fueron adquiridos con la celda 12964A de Solartron, equipada con un electrodo fijo que para el diseño del dispositivo es el electrodo de trabajo, equipado con un anillo guarda como se describe en la sección experimental. El electrodo de referencia es movable y se ajusta con un micrómetro para determinar la distancia entre ambos electrodos y de esta forma calcular el espesor de la muestra. Este material presenta un semicírculo centrado sobre el eje real en la región de altas frecuencias (desde 10Mhz hasta 1000Hz) y dos procesos superpuestos a bajas frecuencias. El primero sucede desde 1000Hz a 63Hz y el segundo por debajo de los 63Hz y hasta 0.1Hz. El primer proceso se asoció al fenómeno de conducción en bulk, el segundo a procesos en frontera de grano y el último a procesos de conducción iónica.

Se realizaron los respectivos ajustes preliminares y se logró establecer que el material presenta una resistencia en bulk de  $1.6973 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$  con un ángulo de depresión de  $19.17^\circ$ . Puede observarse además el buen acuerdo existente entre las dos mediciones realizadas sobre la muestra, lo que sugiere una muy buena repetitividad de las mediciones.



**Figura 9.22** Efecto de la relación agua/cemento en el desempeño eléctrico de la pasta de cemento

A 24 h de fraguado.



Los valores de conductancia real, Figura 9.22 (a), se incrementan de manera apreciable en 3 órdenes de magnitud cuando se comparan altas y bajas frecuencias. Entre  $10^2$  Hz y  $10^4$  Hz, la conductancia no presenta variaciones sustanciales, pero por encima de  $10^4$  Hz la conductancia presenta un crecimiento exponencial lo que sugiere que este material sigue la ley universal de potencias de Johnsher (Jonscher & K., 1999).

De acuerdo con lo presentado en la Figura 9.22 (b), las diferentes pastas de cemento sintetizadas presentaron un semicírculo a alta frecuencia que varió de acuerdo con la relación agua/cemento empleada en la síntesis del material. El aumento en la escala para el diagrama de Nyquist permite establecer que la muestra de pasta de cemento que presenta menor resistencia a la transferencia de carga es la P2-1 por presentar un semicírculo a alta frecuencia más pequeño comparado con los de los demás especímenes. Esta muestra se

preparó con una relación agua/cemento de 0.4, el gráfico de conductancia en función de la frecuencia para estos materiales permite establecer que tienen una contribución importante de conductividad DC por presentar una porción lineal paralela al eje x en gran extensión de frecuencias pero alrededor de  $1 \times 10^5$  Hz las muestras P1-7 y P6-1 presentan un aumento súbito de la conductancia (esta variable está directamente relacionada con la conductividad, solo basta con multiplicar por el factor geométrico para encontrar su valor, dado que todas las muestras analizadas tuvieron el mismo espesor, la tendencia el comportamiento de la conductancia es igual al de la conductividad AC), fenómeno que puede asociarse a la presencia de mayor cantidad de iones en los poros del gel.

Figura 9.23

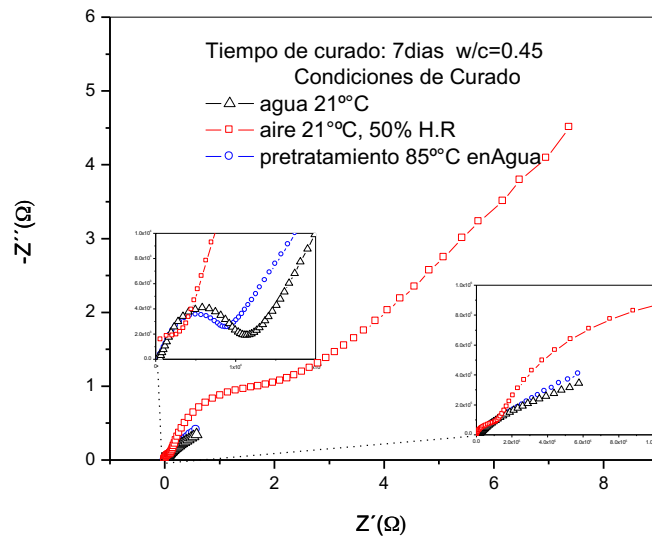


Figura 9.24

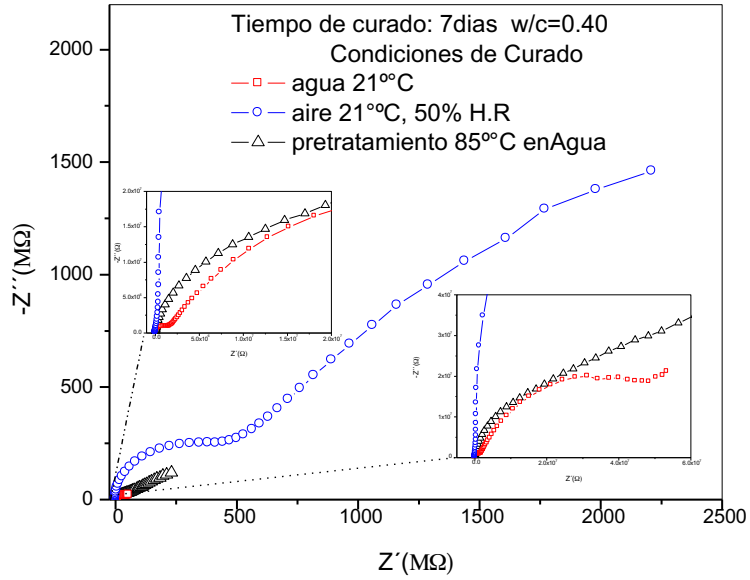


Figura 9.25

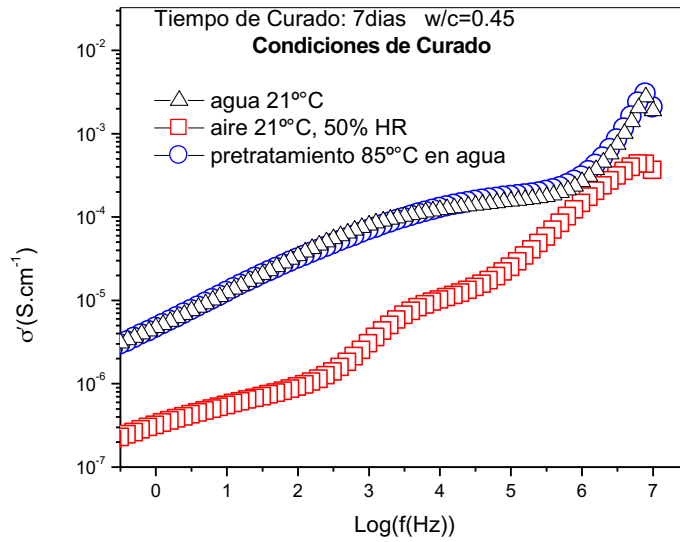


Figura 9.26

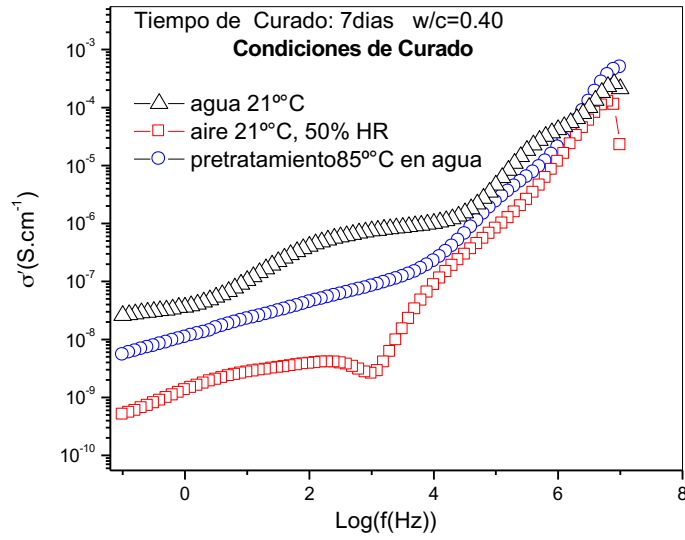
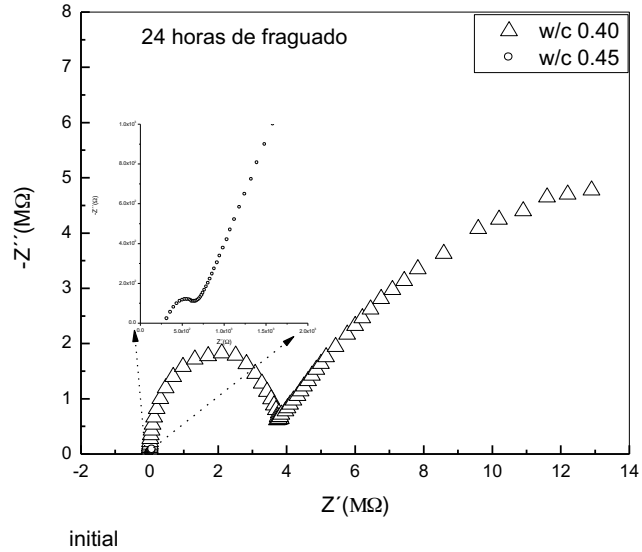


Figura 9.27

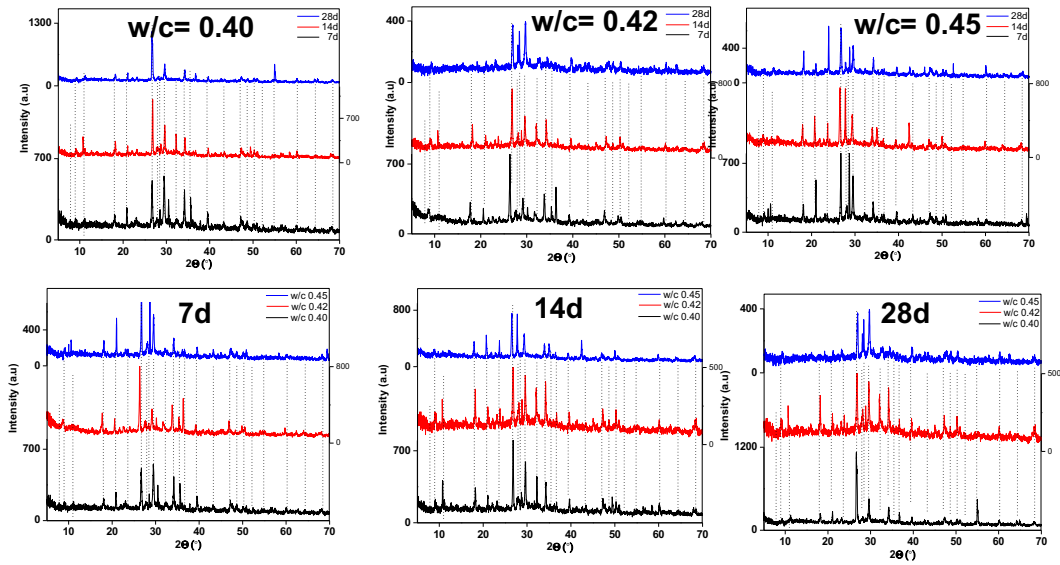


### 9.3.7 Resultados caracterización morteros

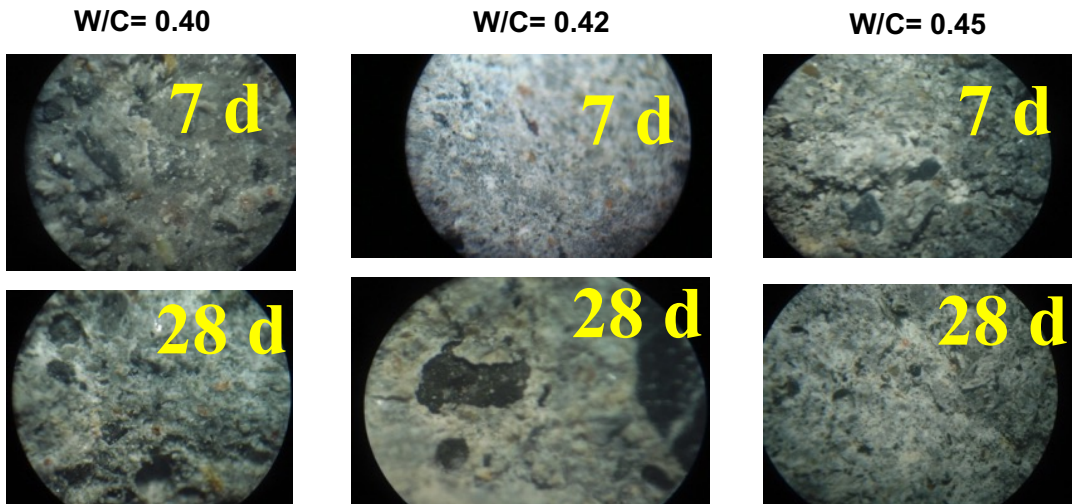
Los gráficos XRD muestran cambios cristalográficos relacionados con la relación w/c

*Figura 9.28 Cambios cristalográficos encontrados en las muestras de morteros curados*

A 7, 14 y 28 días.



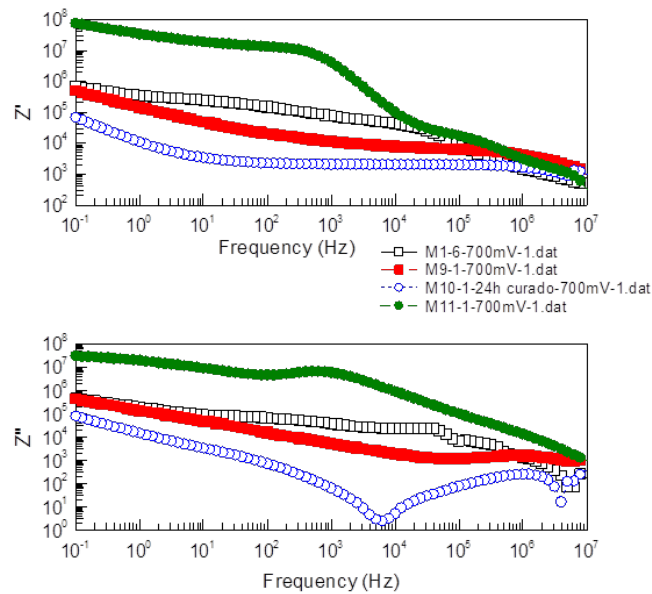
*Figura 9.29 Microscopía óptica para morteros*



La microscopía óptica para diferentes relaciones w/c (Figura 9.29) muestra una dispersión uniforme de agregados en la matriz de cemento, no hay cambios significativos entre 7 días y 28 días de edades del proceso de curado.

**Figura 9.30** Efecto de la relación agua/cemento en el desempeño eléctrico de los morteros

A 24 horas de fraguado.

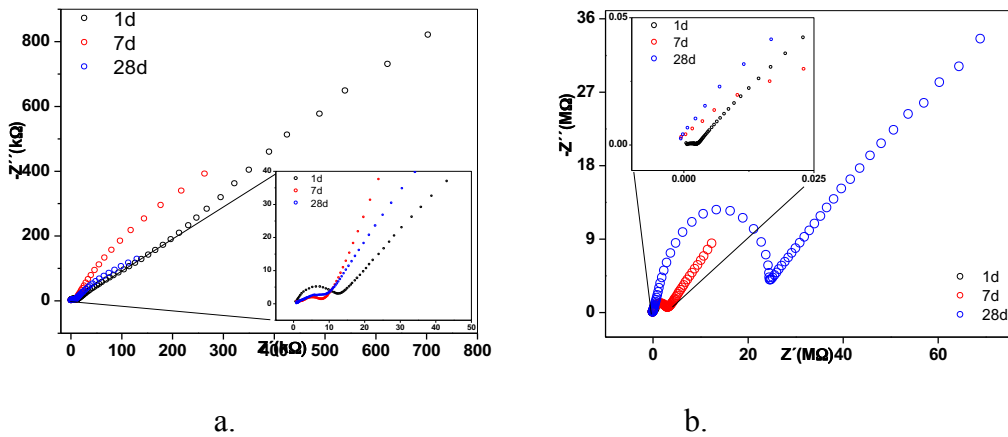


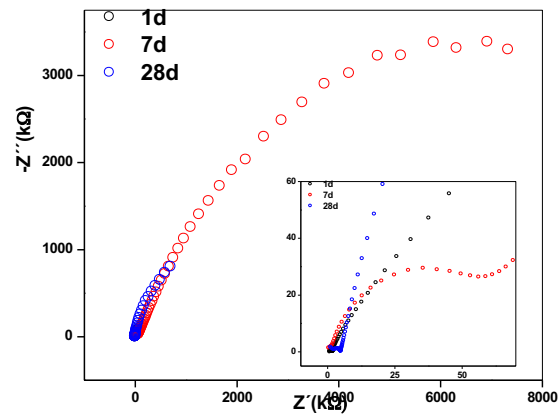
La Figura 9.30 presenta el comportamiento eléctrico de unas muestras de mortero sintetizadas con agregados gruesos de máximo 1/2", observándose la presencia de dos dispersiones en la región de altas frecuencias y son coherentes con la presencia de agregados de diversos tamaños, adicionalmente se observa una reducción en los valores de impedancia a bajas frecuencias con respecto a los materiales P6-1 y P1-7. Este comportamiento sugiere un efecto importante de las llamadas zonas de transición interfacial en la que la matriz cementícea que se considera como un medio continuo e interconectado, rodea a las partículas de agregados generando regiones de carga espacial (Maier, 2004) por

tratarse de dos materiales en contacto: uno aislante (agregados) y el otro una matriz que es conductora debido a la presencia de iones alcalinos y alcalinotérreos en los poros.

La diferencia en las dos preparaciones de los morteros da la Figura 9.38, fue la cantidad de grava utilizada siendo mayor el contenido para M02, para los morteros M1, M9, M10 y M11 el comportamiento es muy similar, sin embargo los valores para la impedancia real a baja frecuencia se encuentran en un rango de  $10^5$  a  $10^8$  Ohm y los diagramas de Nyquist comienzan a sufrir distorsiones, con presencia de semicírculos de diámetros más pequeños probablemente influenciado por la presencia de partículas de agregados pétreos de menor tamaño, por lo que se aumenta el área de contacto con la matriz y se fortalecen las interacciones.

Figura 9.31 Diagramas de Nyquist



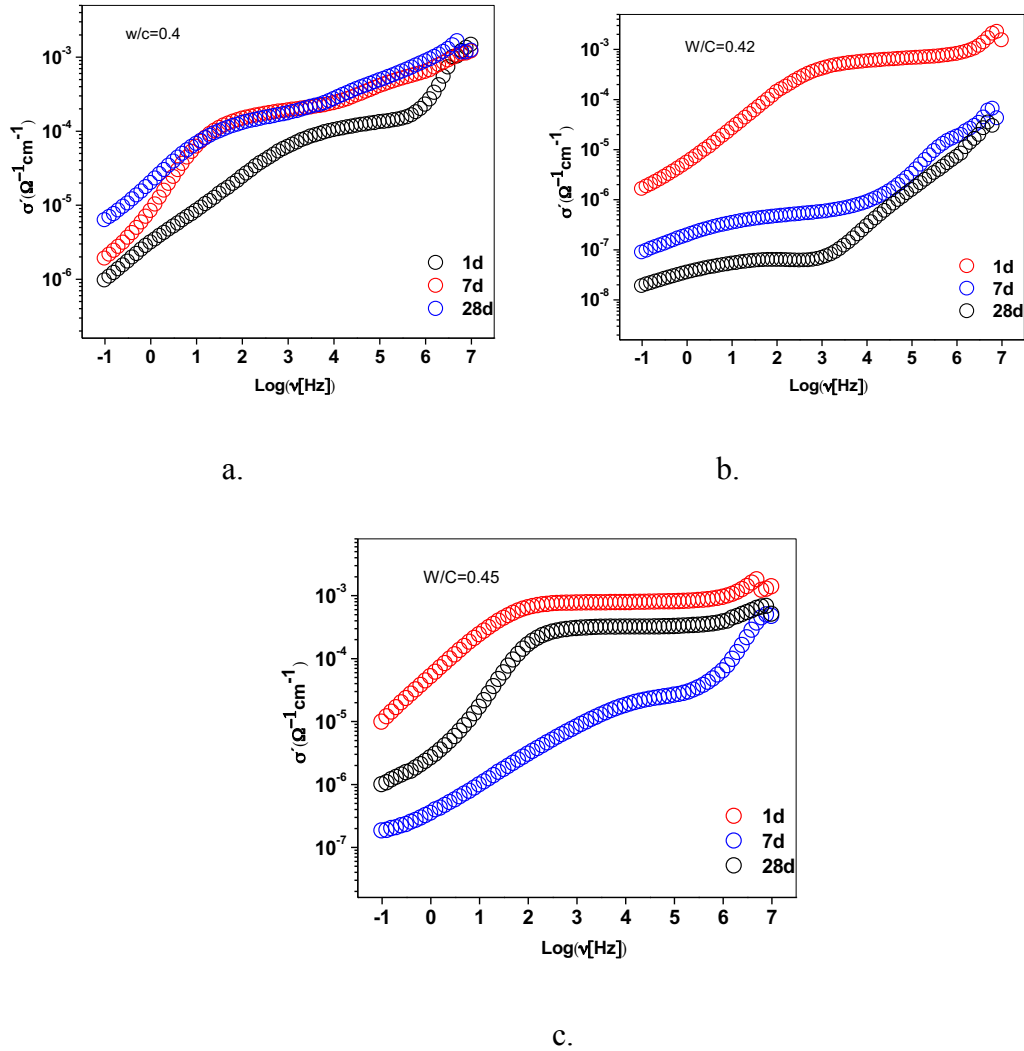


C.

El diagrama de Nyquist (Figura 9.31) para materiales con  $w/c=0.40$  y  $0.45$ , muestra un semicírculo de alta frecuencia centrado sobre ejes reales y una línea recta de baja frecuencia. El primer proceso se asoció al proceso de conducción en volumen que tiene en cuenta la interacción entre los agregados con la matriz de cemento y los cambios cristalográficos favorecidos por la reacción de hidratación del cemento durante el tiempo de curado. Sin embargo, para  $w/c=0.42$ , hay dos semicírculos centrados sobre ejes reales y la impedancia del proceso global aumenta significativamente con respecto a las otras relaciones  $w/c$ .



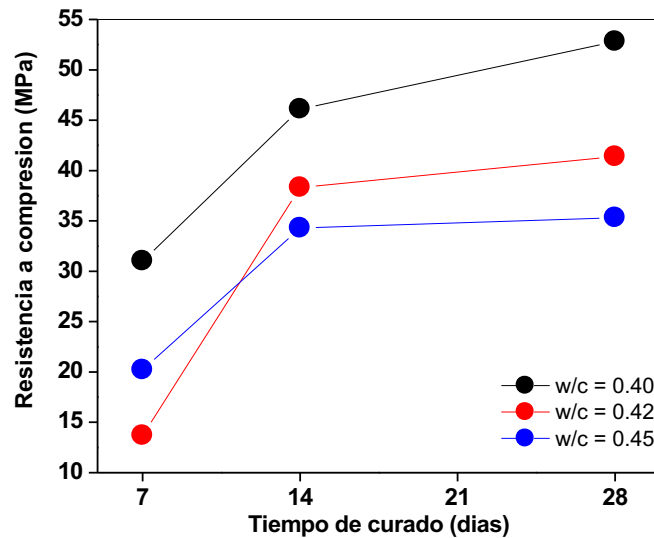
Figura 9.32 Conductividad AC



La conductividad AC para todos los materiales sintetizados muestra una "ley universal de Jonscher" esto sugiere que el proceso de polarización ocurre en los poros del material cementíceo que contiene agua y sales disueltas. El cambio de conductividad real con la edad de curado sugiere una interacción entre la estructura de poros y las fases cristalográficas formadas.

La resistencia a la compresión (Figura 9.33) muestra un aumento en los días de curado. El material con  $w/c=0.42$  aumenta este parámetro a los 14 días en comparación con  $w/c=0.45$ . Para 0.42 y 0.45, es constante después de 14 días.

Figura 9.33 Resistencia a la compresión



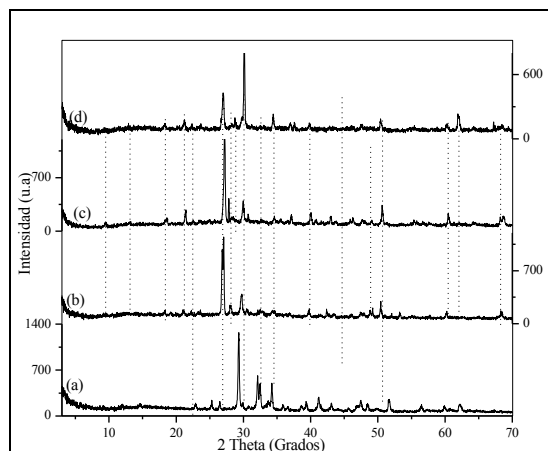
Los patrones de XRD para cemento Portland diferentes en la Figura 9.28 muestran fases asociadas con yeso, anhidrita, C3S, C2S, arcanita y periclasa. La edad del proceso de curado en agua ha conducido a fases más hidratadas, la morfología (Figura 9.29) muestra una superficie rugosa y agregados de partículas bien dispersos. La impedancia global para el material sintetizado con  $w/c=0.42$  es mayor que para los demás (Figura 9.39). La región de baja frecuencia está asociada con un cambio del proceso de conductividad iónica que depende del tiempo de curado. Esto sugiere mayor presencia de agua en los poros tipo “gel” en las etapas iniciales que permiten un movimiento fácil de los cationes. La conductividad real muestra un rendimiento mejor en  $w/c=0.40$  que en los demás (Figura 9.32). La

resistencia a la compresión para  $w/c=0.45$  muestra un decaimiento a los 14 y 28 días probablemente debido a la alta presencia de agregados en este material.

### 9.3.8 Resultados caracterización concretos

El Patrón de difracción para el cemento Portland se presenta en la Figura 9.34 (a). Se encontraron picos representativos de la fase Gypsum a  $11.92^\circ$ ,  $22.84^\circ$  y  $29.26^\circ$   $2\theta$  con espaciamientos interplanares de  $7.42\text{\AA}$ ,  $3.89\text{\AA}$  y  $3.05\text{\AA}$  (JCPDS 33-311). Se evidenció adicionalmente la presencia de anhidrita con un pico localizado en  $25.34^\circ$  y con un espaciamiento de  $3.51\text{\AA}$  y langbeinita con un pico representativo en  $26.42^\circ$  y con  $d=3.37\text{\AA}$ . Los picos de difracción localizados en  $29.26^\circ$ ,  $30.00^\circ$  y  $51.66^\circ$   $2\theta$  corresponden a la fase  $C_3S$  (Alita) sus espaciamientos interplanares pueden apreciarse en  $3.05\text{\AA}$ ,  $2.97\text{\AA}$ ,  $1.77\text{\AA}$  y aquellos localizados en  $33.76^\circ$ ,  $34.26^\circ$ ,  $39.34^\circ$   $2\theta$  con espaciamientos de  $2.65\text{\AA}$ ,  $2.62\text{\AA}$ ,  $2.29\text{\AA}$  corresponden a la fase  $C_2S$  (belita). Existe también la presencia de arcanita ( $30.76^\circ$ ), ferrita ( $32.08^\circ$ ), aluminato ( $32.42^\circ$ ) y periclasa ( $41.26^\circ$ ).

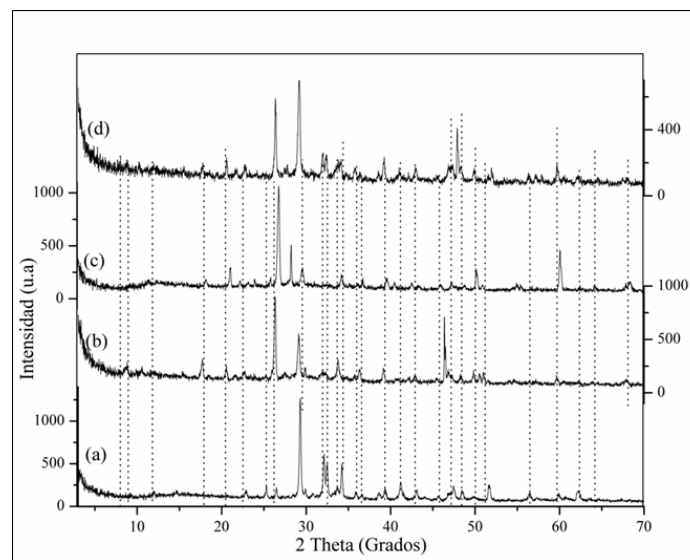
Figura 9.34 (a) Cemento Portland tipo I, (b) C21-1, (c) C21-2, (d) C21-3



Se presentan variaciones estructurales importantes con respecto al concreto C21, lo que indica una conversión de los componentes del cemento portland a sus productos de hidratación. La Figura 9.34 (b) y (c) para los materiales curados en agua a 21°C por 7 días y 28 días respectivamente no presentan cambios significativos, salvo el aumento de la intensidad de los picos localizados alrededor de 10° lo que sugiere un proceso de cristalización de la fase CSH. Para el material sometido al proceso de degradación de solución salina por 7 días en donde se hace evidente la presencia de un intenso pico de difracción localizado en 30.06° 2θ de la fase asociada a alita (C<sub>3</sub>S) que se reporta como uno de los productos de hidratación del cemento portland. Para los materiales C21-1 y C21-2, el pico de mayor intensidad localizado en 27.14° 2θ con un espaciamento interplanar de 3.28 Å

**Figura 9.35** Patrones de difracción de rayos X para diseño de mezcla

(a) Cemento Portland tipo I, (b) C22-1, (c) C22-2, (d) C22-3

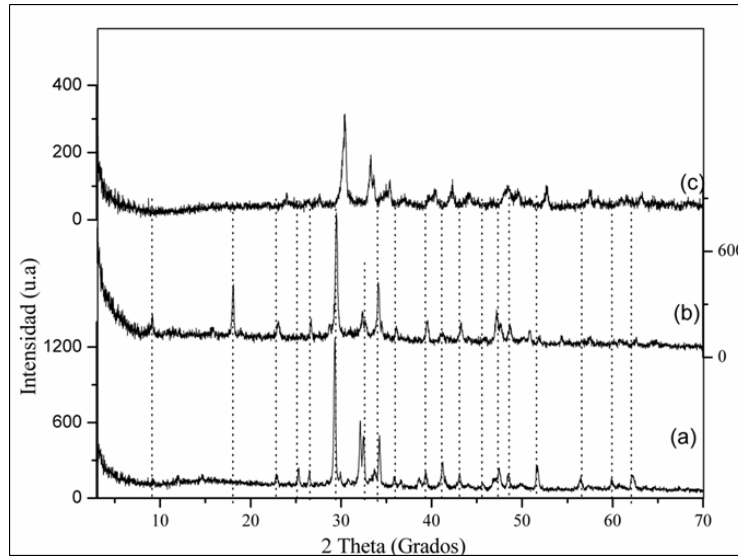


Los patrones de difracción de rayos X de los materiales fabricados con el diseño de mezcla MR-42 son presentados en la Figura 9.35. En estos se presentan cambios significativos luego del proceso de curado en agua a 21°C por 14 días, Figura 9.35 (b), por 23 días en agua a 21°C y 7 días adicionales en degradación en solución salina al 5%, Figura 9.35 (c) y en aire por 14 días y Figura 9.35 (d), siendo los cambios similares a los apreciados para el concreto C21. A 14 días de curado se observa la presencia de la fase CSH con un espaciamiento interplanar de 10.09Å. Para C22-1 los picos de difracción localizados en 29.08°, 31.84° y 51.66° 2θ corresponden a la fase C<sub>3</sub>S (Alita) sus espaciamientos interplanares pueden apreciarse en 3.07 Å, 2.81 Å, 1.77 Å. Lo que sugiere que la muestra expuesta al aire en las condiciones del experimento, reacciona muy lentamente, también se aprecia la presencia de la fase Alinita. El pico intenso localizado cerca de 25° 2θ corresponde a cuarzo proveniente de agregados finos en el concreto el pico localizado en 10.50° 2θ corresponde a la fase monosulfato. En este difractograma se evidencia la presencia de velita (18.42°, 27.5° 2θ) aluminato tetracalcio (39.16° 2θ), aluminoferrato (AFm, 31.84°, 15.26°, 54.66°) e hidróxido de calcio (17.66°, 35.76° 2θ).

Para las muestra C21-2, la inmersión en solución salina ocasionó la desaparición de los picos de difracción asociados a monosulfato (por debajo de 20° 2θ) y de la fase asociada al hidróxido de calcio (CH), mientras que en la muestra C21-3 (Figura 10.42 d) aún hay presencia de partículas de cemento sin reaccionar.

**Figura 9.36** Patrones de difracción de rayos X comparativos de la estructura

para (a) Cemento Portland Tipo I, (b) P4-I, (c) M01-40°C

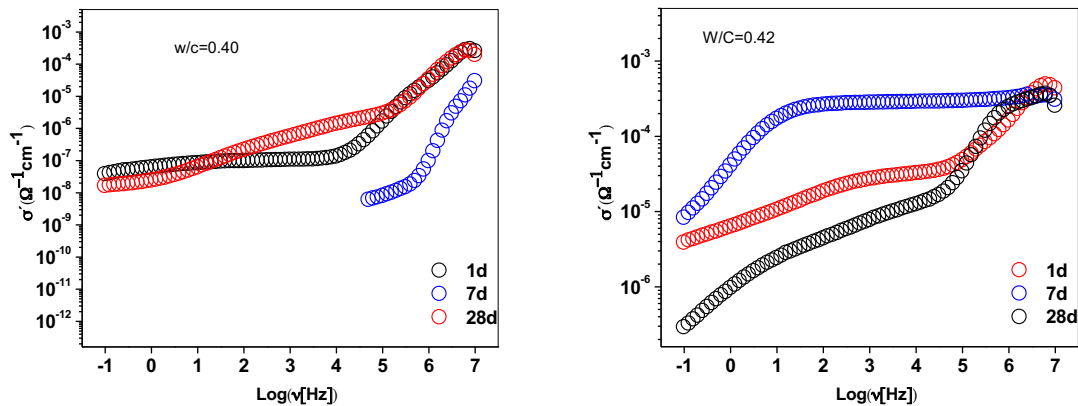


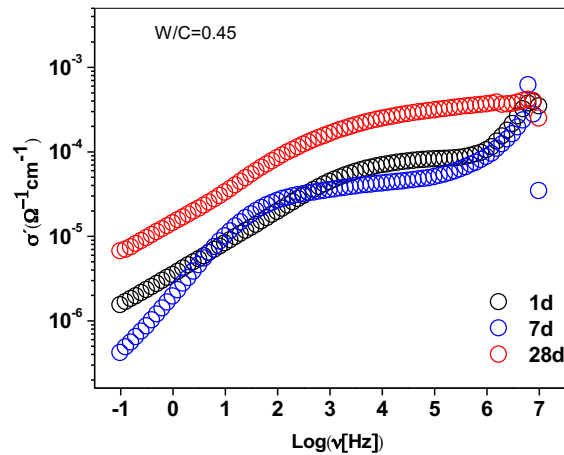
En la Figura 9.36, los patrones de difracción de la muestra de pasta de cemento y de mortero, presentan diferencias por debajo de  $20^\circ 2\theta$ , para la muestra P4-1 (Figura 9.36 b) curada a 7 días en agua, se hace evidente la presencia de Gypsum, que indica que el cemento no reaccionó completamente a esta edad de curado y la presencia de la fase CSH. Mientras que para el mortero secado a  $40^\circ\text{C}$  se hace evidente la desaparición de la fase CSH, y la presencia de la fase Aluminoferrato ( $32.00^\circ 2\theta$ ) y la presencia de calcita ( $30.42^\circ 2\theta$ ) sugiriendo una carbonatación del material.

En el caso del comportamiento eléctrico para los concretos (Ver Figura 9.37) la presencia de agregados de diferente tamaño en las mezclas al parecer no tiene tanto efecto como la relación agua/cemento. Para los concretos con relaciones agua/cemento de 0.4 la impedancia es mucho mayor que para aquellos con relaciones 0.42 y 0.49 a pesar de ser

muy cercanos, las reacciones de hidratación que se generan son diferentes, cambiando de alguna forma el ambiente local. Adicionalmente, si se tiene en cuenta que los concretos C13 y C14 se prepararon con exceso de agregados y poco cemento, esto explica el aumento de aproximadamente 2 órdenes de magnitud en la impedancia real a bajas frecuencias comparadas con las impedancias reales reportadas para C23 y C22. Sin embargo, en los diagramas de Nyquist para los concretos C13 y C14 se trata de definir un segundo semicírculo a bajas frecuencias sugiriendo de esta forma que la disminución de las áreas de contacto con la matriz aumentan la reactancia capacitiva (Ver diagrama de Nyquist de los materiales C13-1 y C14-1, Figura 9.37).

*Figura 9.37 Efecto de la relación agua/cemento en el desempeño eléctrico del concreto*





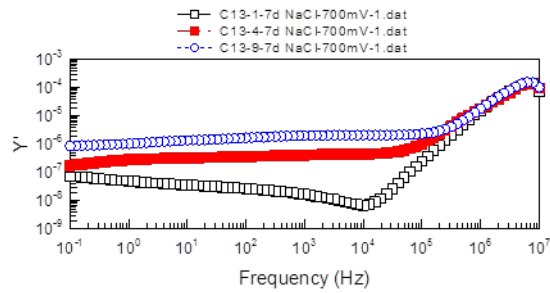
De la figura anterior se infiere que la relación entre el agua y el cemento, son factores importantes para el desempeño eléctrico de los materiales, es así como para las menores relaciones agua/cemento de 0.4 (material C13-1) se refleja una menor conductividad, probablemente asociada a la menor cantidad de agua presente en los poros lo que limita el transporte de carga y se presentan 2 dispersiones, probablemente asociadas a variaciones en la profundidad de penetración del campo eléctrico (Jamnik 2006).

Cuando el material se sometió a degradación en presencia de una solución de NaCl, (Figura 9.38) la muestra más conductora fue la pretratada a 85°C, esto sugiere que este material permite más fácil el ingreso de iones a su estructura, la muestra curada en aire (C13-4) presenta un comportamiento típico de un material con presencia de agregados debido a un cambio de inflexión en la curva de impedancia entre 2MOhms y 3MOhms y su impedancia es mucho mayor. Tendencias similares se presentan para los demás concretos ensayados. El material C13-1 a 7 días presentó un comportamiento anómalo en la impedancia, dado



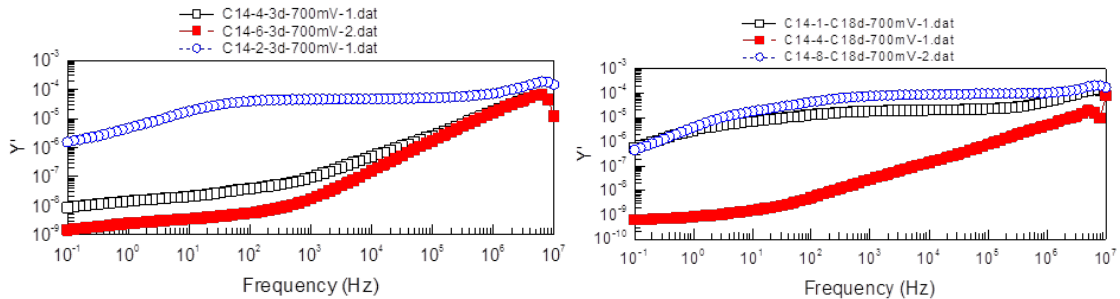
que el campo eléctrico aplicado originó una reacción electroquímica en la estructura del concreto.

**Figura 9.38** Conductancia para mezcla de concreto C13 (relación agua/cemento de 0.4)



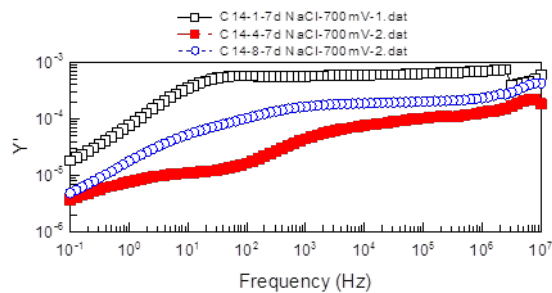
a. Conductancia a tiempo de degradación

**Figura 9.39** Conductancia para mezcla de concreto C14 (relación agua/cemento de 0.4)



a. Conductancia a 3 días

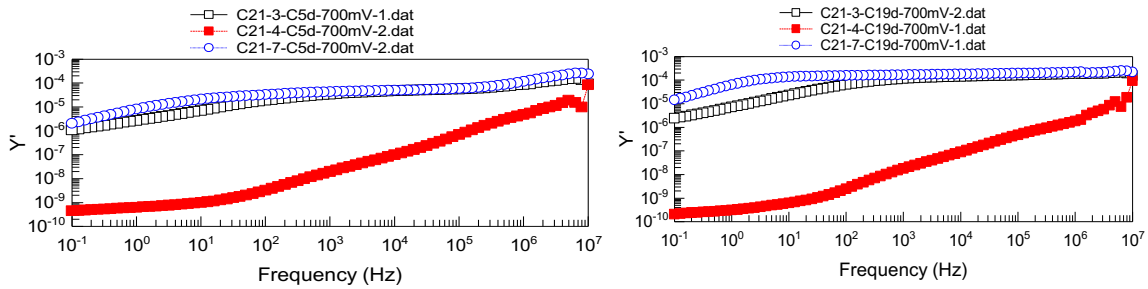
b. Conductancia a 18 días



c. Conductancia degradación a 7 días

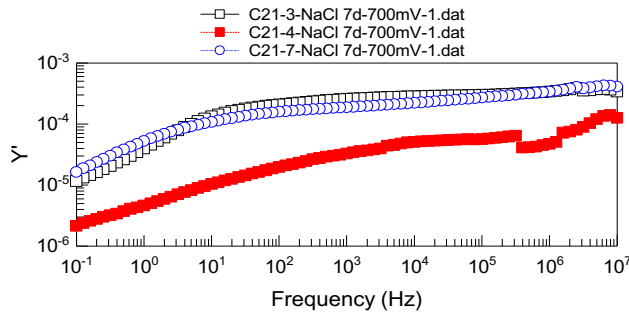
**Figura 9.40** Conductancia para mezcla de concreto C21

(relación agua/cemento de 0.45)



a. Conductancia a 9 días

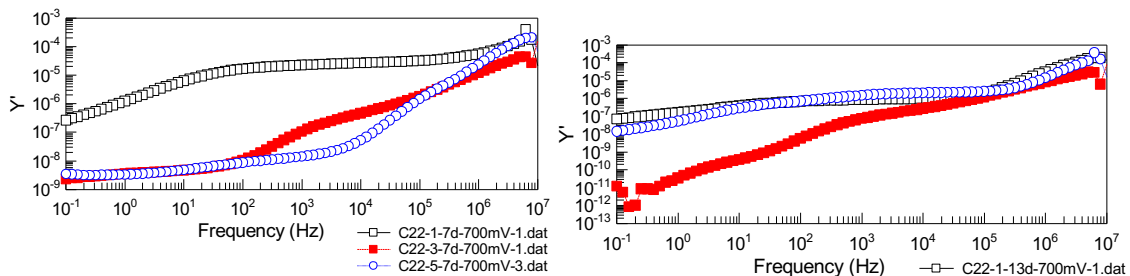
b. Conductancia a 19 días



c. Conductancia a 7 días de degradación

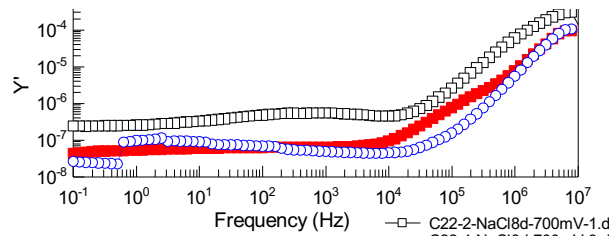
**Figura 9.41** Propiedades eléctricas para concreto C22

(relación agua/cemento de 0.42)



a. Curado a 7 días

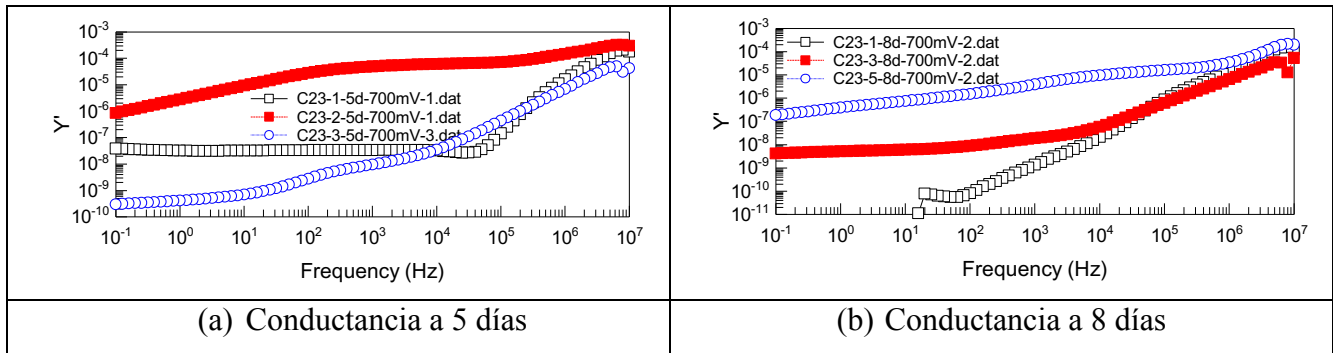
b. Curado a 13 días



c. Degradación en NaCl 5%, 7 días

Figura 9.42 Conductancia para mezcla de concreto C23

(relación agua/cemento de 0.49)



(a) Conductancia a 5 días

(b) Conductancia a 8 días

## Resultados de resistencia a compresión Pasta de cemento

Muestra	relación Agua /cemento	resistencia	edad
P1-1	0.30	51.10	28+7
P1-2	0.30	52.09	28
P1-3	0.30	20.86	223
P1-4	0.30	54.67	133
P1-5	0.30	36.50	8
P1-6	0.30	43.22	133
P1-7	0.30	41.10	12
P1-8	0.30	47.17	56
P1-9	0.30	28.82	56
P1-10	0.30	35.50	12
P1-11	0.30	17.83	56
P2-1	0.40	22.45	7

Muestra	relación Agua /cemento	resistencia	edad
P2-2	0.40	43.34	28+7
P2-3	0.40	38.19	28
P2-4	0.40	25.69	70+7
P2-5	0.40	18.05	28
P2-6	0.40	21.41	7
P2-7	0.40	41.80	28+7
P2-8	0.40	43.34	7
P2-9	0.40	28.85	28
P5-1	0.42	35.90	22
P5-2	0.42	28.00	8
P5-3	0.42	17.74	77
P5-4	0.42	37.30	22
P5-5	0.42	35.60	8
P5-6	0.42	19.12	77
P6-1	0.42	12.72	56
P6-2	0.42	21.30	12
P6-3	0.42	25.80	12
P6-4	0.42	37.00	56
P6-5	0.42	23.40	56
P4-1	0.45	54.67	7
P4-2	0.45	43.22	28
P4-3	0.45	33.45	28+7
P4-4	0.45	19.53	28
P4-5	0.45	20.07	7
P4-6	0.45	24.84	28+7
P4-7	0.45	33.12	28
P4-8	0.45	34.16	28+7
P4-9	0.45	22.35	7

### Morteros

Muestra	relación Agua /cemento	resistencia	edad
M9-1	0.30	13.89	7
M9-2	0.30	27.76	28
M9-3	0.30	29.65	28+7
M9-4	0.30	13.81	7
M9-5	0.30	10.70	28
M9-6	0.30	16.53	28+7

Muestra	relación Agua /cemento	resistencia	edad
M9-7	0.30	14.90	28+7
M9-8	0.30	23.08	28
M9-9	0.30	13.10	7
M01-1	0.40	43.11	28+7
M01-2	0.40	39.61	28
M01-3	0.40	31.60	223
M1-1	0.40	31.02	7
M1-2	0.40	46.10	28
M1-3	0.40	52.76	28+7
M1-4	0.40	34.08	28+7
M1-5	0.40	28.01	28
M1-6	0.40	28.61	7
M1-7	0.40	44.86	28+7
M1-8	0.40	32.74	7
M1-9	0.40	42.23	28
M02-1	0.42	38.46	28+7
M02-2	0.42	37.76	28
M02-3	0.42	31.60	223
M11-1	0.42	41.40	71
M11-2	0.42	13.70	15
M11-4	0.42	17.40	15
M11-5	0.42	35.30	71
M11-6	0.42	28.50	71
M11-7	0.42	38.30	71
M11-8	0.42	16.20	56
M10-1	0.45	20.16	7
M10-2	0.45	35.34	33
M10-3	0.45	34.25	28
M10-4	0.45	15.77	7
M10-5	0.45	17.04	33
M10-6	0.45	18.07	28
M10-7	0.45	26.88	33
M10-8	0.45	19.15	7
M10-9	0.45	29.2	28+7

**Concretos**

Muestra	relación Agua /cemento	resistencia	edad
C13-1	0.40	29.54	28+7

Muestra	relación Agua /cemento	resistencia	edad
C13-2	0.40	20.95	7
C13-3	0.40	31.10	28
C13-4	0.40	19.76	28+7
C13-5	0.40	14.45	7
C13-6	0.40	14.74	28
C13-7	0.40	28.76	28
C13-8	0.40	18.16	7
C13-9	0.40	28.49	28+7
C14-1	0.40	15.13	28+7
C14-2	0.40	11.26	7
C14-3	0.40	13.94	28
C14-4	0.40	20.00	28+7
C14-5	0.40	11.27	7
C14-6	0.40	14.74	28
C14-7	0.40	12.69	7
C14-8	0.40	14.03	28+7
C14-9	0.40	16.15	28
C22-1	0.42	30.51	14
C22-2	0.42	39.71	23
C22-3	0.42	16.69	14
C22-4	0.42	22.34	23
C22-5	0.42	23.72	14
C22-6	0.42	26.38	23
C22-7	0.42	1.61	14
C22-8	0.42	1.03	14
C22-9	0.42	3.16	14
C22-10	0.42	7.11	28
C22-11	0.42	19.76	28
C22-12	0.42	27.11	28
C22-13	0.42	20.90	28
C22-14	0.42	37.16	28
C22-15	0.42	52.40	28
C21-1	0.45	15.72	7
C21-2	0.45	25.59	28
C21-3	0.45	24.52	28+7
C21-4	0.45	12.31	28+7
C21-5	0.45	13.89	7
C21-6	0.45	14.25	28
C21-7	0.45	16.60	28+7
C21-8	0.45	18.19	28

Muestra	relación Agua /cemento	resistencia	edad
C21-9	0.45	10.16	7
C23-1		13.08	55
C23-2		18.00	11
C23-3		13.28	55
C23-4		19.70	11
C23-5		17.70	11
C23-6		0.49	18.86

#### 9.4 Conclusiones y recomendaciones

- Los cambios a nivel de microestructura de las diversas muestras de pasta de cemento fueron importantes para la generación de una red interconectada que permitió el paso de la señal AC y una penetración más homogénea de las líneas de campo eléctrico.
- Los materiales más conductores fueron aquellos con la relación agua/cemento de 0.42, lo que sugiere que existe un umbral por encima del cual un exceso de agua en la mezcla no es beneficioso para lograr rutas de conducción adecuadas.
- Debido a que el cemento se endurece y los productos de hidratación crecen dentro de los poros capilares, las rutas de conducción iónica se bloquean, empiezan a ser más restringidas y más tortuosas, variando de esta forma la respuesta eléctrica del sistema.
- A pesar de que los concretos C13 y C14 tienen una adecuada relación agua/cemento, las impedancias son muy altas debido a la presencia de mayores cantidades de agregados que incrementa la constante dieléctrica del medio.

- De acuerdo con los experimentos llevados a cabo en este estudio, el diseño de mezcla de concreto que presentó las mejores propiedades fue aquel preparado con una relación agua/cemento de 0.42.



## 9.5 Bibliografía

- Macdonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1376-1388.  
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2005.02.107>
- Macdonald, J. R. (2001). Conductivity of disordered solids: Resolution of discrepancies between micro- and macro-response models. *Physical Review B*, 63(5), 052205.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.052205>
- Maier, J. (2004). Ionic transport in nano-sized systems. *Solid State Ionics*, 175(1-4), 7-12.  
<https://doi.org/10.1016/J.SSI.2004.09.051>
- Jonscher, A. K., & K., A. (1999). Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(14), R57-R70. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>
- Jamnik, J. (2006). Impact of particle size on conductivity and storage capacity as derived from the core-space charge model. *Solid State Ionics*, 177(26-32), 2543-2547.  
<https://doi.org/10.1016/J.SSI.2005.12.024>
- Hsieh, G., Ford, S. J., Mason, T. O., & Pederson, L. R. (1996). Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part I — simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements. *Solid State Ionics*, 91(3-4), 191-201.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)83019-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)83019-0)
- ASTM. (s. f.). ASTM B117 Salt Spray Fog Test - Micom Laboratories. Recuperado 3 de octubre de 2017, a partir de <https://www.micomlab.com/micom-testing/astm-b117/>

- ASTM. (2004). Standard Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation. Recuperado 3 de octubre de 2017, a partir de <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D150-98R04.htm>
- ASTM. (2011). Standard Test Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland Cement and Portland-Cement Clinker Using X-Ray Powder Diffraction Analysis. <https://doi.org/10.1520/C1365-06R11>
- Abdun-Nur, E. A., Barton Leonard W Bell, S. G., Blas, S. J., Ramon Carrasquillo Peggy M Carrasquillo Alan C Carter Martyn T Conrey James E Cook Russel A Cook, J. L., Cordon Wayne J Costa Edward A Abdun-Nurt William L Barringer-t Stanley G Barton Leonard W Bell, W. A., Bennett, J. E., ... Francis Wilson Robert Yuan, J. C. (2002). Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete (ACI 211.1-91).

## Capítulo 10

### Evaluación de morteros de cemento hidráulico con refuerzo de fibras naturales

Teniendo en cuenta que la evaluación de concretos realizada en la sección 9 arrojó que la relación A/C indicada era 0,42, en esta sección se tratará lo referente a la aplicación de fibras naturales en materiales compuestos de matriz de cemento hidráulico. Tal y como se indicó en la sección 8, las fibras evaluadas fueron la de palma africana y la de bagazo de caña.

Para efectos de realizar el análisis se trabajó un mortero con las siguientes características, el cual se sometió a una prueba a flexión y se le evaluó su conductividad eléctrica para establecer la relación entre estas técnicas.

**Materiales.** Los materiales utilizados en esta investigación para la producción de morteros son los que se describen a continuación. En la tabla 10.1 se muestra la caracterización de los agregados finos.

Cemento. Densidad: 3,15 gr/cm

Aditivo. plastificante retardante. Es una solución acuosa de sal de calcio modificada compuesta por cloruro de calcio, Trietanolamina, p-cloro-m-cresol, mezcla de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona y 2-metil-2H-isotiazol-3-ona y Formaldehído.

**Tabla 10.1** *Caracterización de los agregados finos*

<b>Caracterización de los agregados</b>		
Densidad aparente	(gr/cm <sup>3</sup> )	2,671
Densidad nominal	(gr/cm <sup>3</sup> )	2,832
Densidad Aparente SSS	(gr/cm <sup>3</sup> )	2,728
Absorción	%	2,12
Masa Unitaria Suelta	(Kg/m <sup>3</sup> )	1,640
Masa Unitaria Apisonada	(Kg/m <sup>3</sup> )	1,739

Se debe destacar que el aditivo siendo un plastificante, retardante, no afecta la resistencia, pero si permite la aplicación del concreto en largos periodos de tiempo. Está formulado para fabricación de concretos en clima medio y frio, razón por la cual fue empleado en este trabajo, debido a la baja relación agua/cemento y al hecho de que la trabajabilidad del mortero con adición de fibras resulta bastante compleja. Respecto a las muestras, se señala lo siguiente:

**Muestras de mortero con fibra (probetas de 5\*5\*5 cm), (probetas de 10\*5\*1 cm)**

En todos los casos, es decir sin fibra y con adición de 0,5% y 1% de fibra de bagazo de caña y de raquis de palma, se empleó aditivo en una fracción equivalente al 0,5% del peso del cemento. Se reitera que la relación A/C siempre es la misma y es 0,42.

Las muestras se fabricaron, se desmoldaron 48 horas después, se dejaron en curado 4 días, allí se sometieron a 85°C durante 24 horas, luego se dejaron hasta que disminuyera la

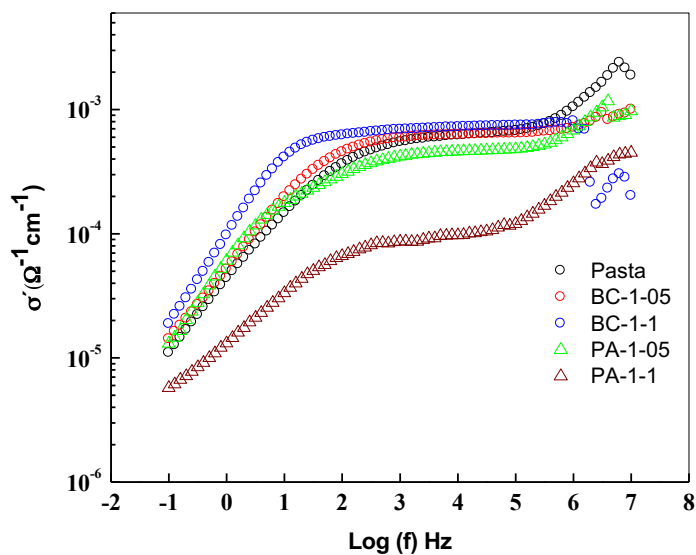
temperatura a 30°C. Se colocaron en agua a temperatura ambiente, se les tomaron medidas de conductividad eléctrica y se realizaron pruebas de resistencia a flexión a 14 días.

Para el caso de los cubos, se trabajaron en idénticas proporciones en cuanto a cantidad y tipo de fibra que en las plaquetas fabricadas, se les tomó la medida de conductividad eléctrica antes y después del curado y se sometieron a pruebas de resistencia a compresión a 14 y 28 días.

### **Modificación con Fibras**

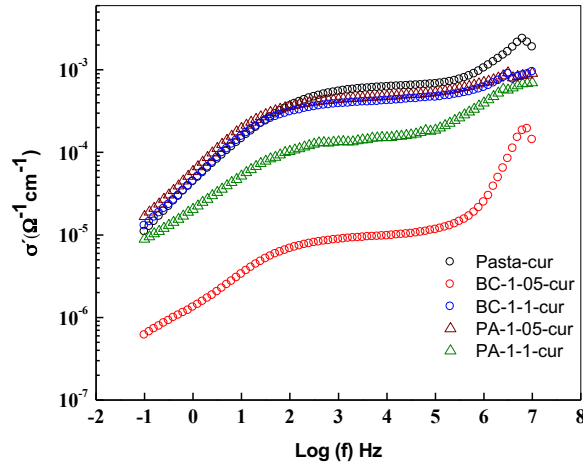
En la Figura 10.1 se presentan los datos de la conductividad del mortero de cemento adicionado con el 0.5% y 1% con fibra de palma africana y de bagazo de caña antes de ser sometido a al proceso de curado. Se resalta el hecho que con mayor contenido de palma africana la conductividad disminuye dos órdenes de magnitud entre 10KHz y 10 Hz, mientras que para bagazo de caña a la misma concentración la conductividad es ligeramente mayor en el rango indicado.

**Figura 10.1** Conductividad del mortero de cemento adicionado con fibras de bagazo de caña (BC) y raquis de palma (PA) en porcentajes: 0.5% y 1%, antes del proceso de curado



En la Figura 10.2, se presentan los resultados encontrados para las muestras luego del proceso de curado. Se evidencia el descenso de la conductividad para las muestras adicionadas con palma africana al 0.5% y al 1% y de bagazo de caña al 0.5%, lo que refleja aumento en la resistencia a compresión del mortero. Así como el incremento de la conductividad para bagazo de caña al 1%,

**Figura 10.2** Conductividad del mortero de cemento adicionado con fibras de bagazo de caña (BC) y raquis de palma (PA) en porcentajes: 0.5% y 1%, luego del proceso de curado

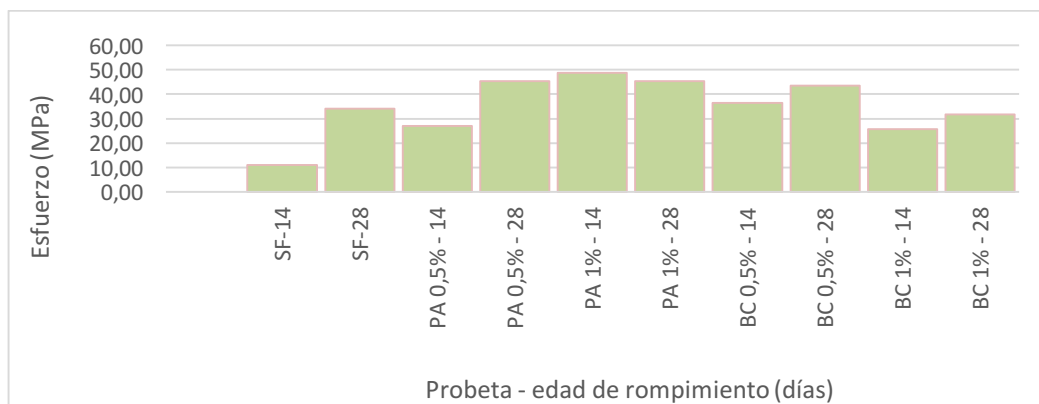


Al comparar los diagramas de conductividad de las figuras anteriores, se puede observar como el efecto del curado resulta evidente, destacando el hecho que los datos de conductividad se tomaron en los días tres y catorce, y que aún en edades tan tempranas, es representativo el aporte de la fibra al compuesto.

De acuerdo con estudios reportados por Ozyurt y colaboradores ( Ozyurt, 2004), los cambios en la conductividad están relacionados con la dispersión de la fibra en la matriz cementícea. Adicionalmente estas modificaciones que sufre la matriz cementicea en el proceso de curado debido al incremento en la cristalinidad y a la aparición de fases hidratadas como se reporta ampliamente en la literatura (Jennings y colaboradores, 1986; Pignat, 2005; Shui 2009) modifican las rutas de transporte del campo eléctrico.

Por otra parte, se indica que las pruebas de resistencia a compresión realizadas en cubos de 5\*5\*5 cm, arrojaron los resultados indicados en la figura 10.3.

**Figura 10.3** Resistencia a compresión de cubos de mortero de 5\*5\*5 cm adicionados con fibras de bagazo de caña (BC) y raquis de palma (PA) en porcentajes: 0.5% y 1%



Se nota cómo se presentó un incremento en la resistencia a compresión en las probetas con fibra, tanto a 14 como a 28 días respecto a las probetas sin fibra, también es evidente como se correlaciona la conductividad observada en las figuras 10.1 y 10.2 con estos resultados, y cómo la única probeta que mostró un leve decrecimiento en resistencia fue la de palma africana con adición del 1%, aunque después del curado mantuvo una conductividad más baja que la probeta sin adición, ésta aumentó, reflejándose este hecho en la resistencia a compresión reportada.

Otro aspecto que vale la pena destacar es el estado en que quedaron las probetas luego de la prueba. La figura 10.4 lo muestra, allí se puede observar cómo la adición con fibra mantuvo la integridad del testigo, considerando además que con las resistencias alcanzadas se podría haber esperado una falla frágil, lo que evidentemente no ocurrió, y que se puede atribuir a la ductilidad que le aportan las fibras al material.



**Figura 10.4** Estado de cubos de mortero de 5\*5\*5 cm adicionados con fibras de bagazo de caña (BC) y raquis de palma (PA) en porcentajes: 0.5% y 1% una vez sometidos a esfuerzo de compresión.



Ahora, en lo que respecta a la resistencia a flexión, en la tabla 10.2 se pueden observar los parámetros que resultan del ensayo.

**Tabla 10.2** Resultados de la prueba mecánica a probetas de 10\*5\*1 cm

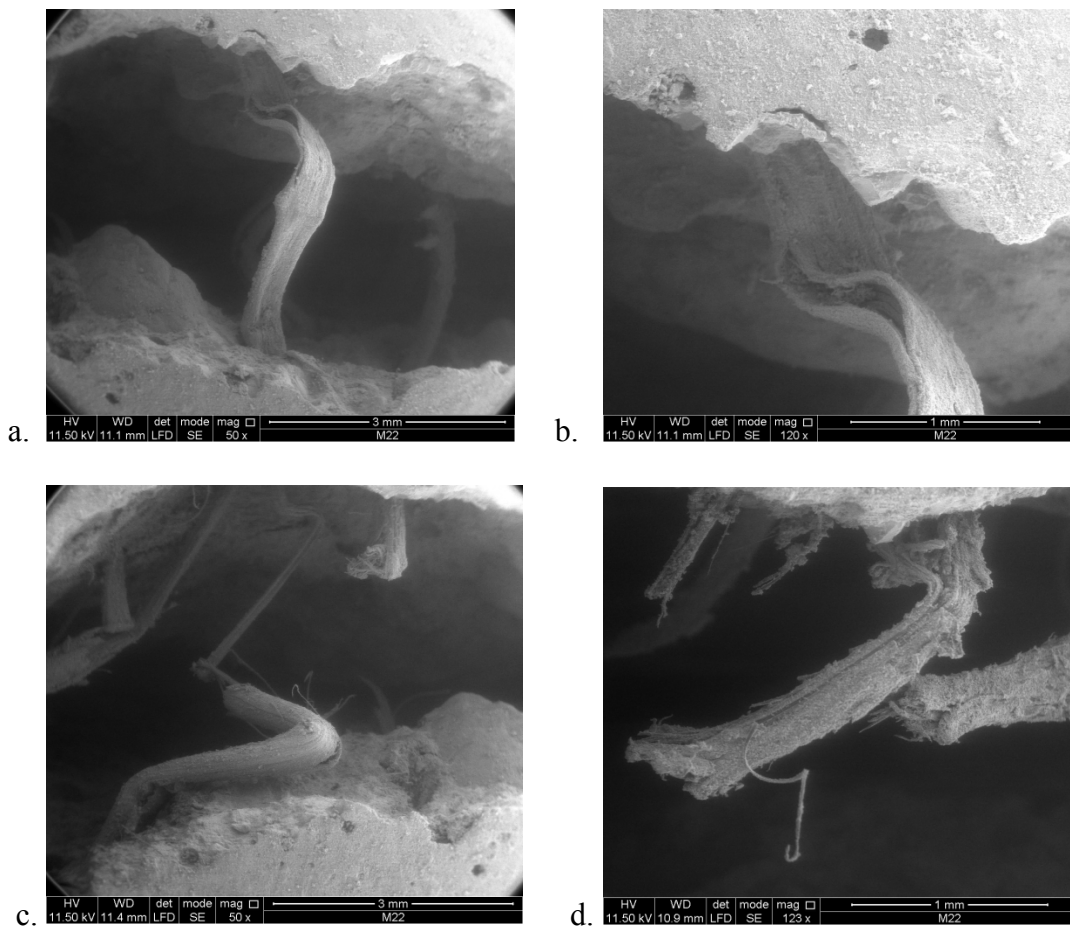
REFERENCIA	MÓDULO ROTURA PROMEDIO (Mpa)	INCREMENTO MÓDULO DE ROTURA (%)	DUCTILIDAD	INCREMENTO DE DUCTILIDAD (%)	MÓDULO DE YOUNG (Gpa)
Sin fibra 0%	6,97		1,15		0,91
BC 05%	6,83	-2,09	3,09	168,77	0,86
BC 1%	6,65	-4,6	2,8	143,48	1,27
PA 05%	7,53	8,05	1,6	39,13	2,31
PA 1%	7,36	5,6	2,1	82,61	2,51

Como se puede observar, el efecto de la fibra resultó relevante, en el entendido que mejora la capacidad del material, mostrando en general un incremento en el módulo de rotura, allí la fibra de palma en una proporción del 0,5% es la que da mejores resultados, también llama la atención el decrecimiento que muestra la adición de bagazo de caña. Desde el punto de vista de ductilidad se observa un incremento notorio en la adición de bagazo de caña al 0,5% y 1%, por su parte el módulo de Young, como era de esperarse, presenta un incremento entre la probeta patrón y las probetas con adición de fibra, no obstante, llama la atención el leve decrecimiento que muestra dicho módulo con adición de fibra de bagazo de caña al 0,5%.

En las figuras 10.5, 10.6 y 10.7, se pueden observar fotografías SEM en las cuales se puede determinar la interacción entre la fibra y la matriz.

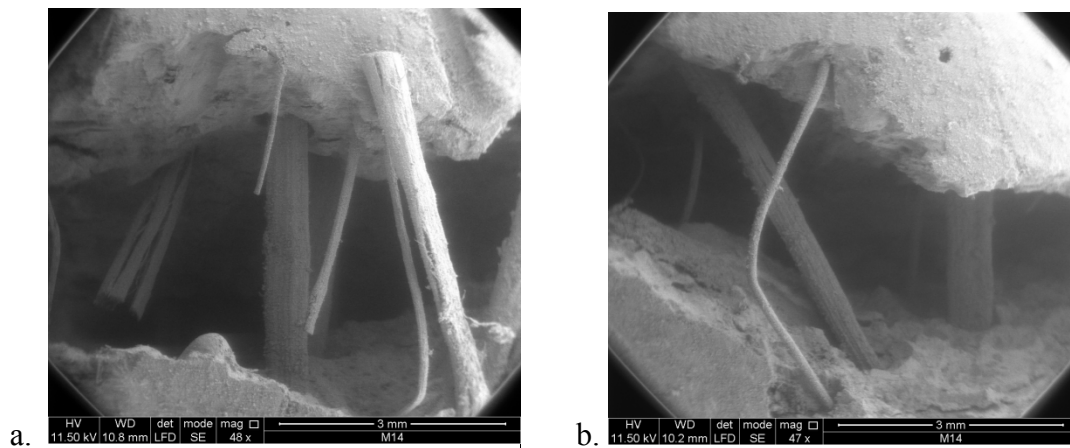
Estos resultados muestran como la acción de la fibra realmente es importante y son consistentes con el aporte de las mismas en materiales compuestos, también resulta relevante el hecho de considerar que estas fibras al tener el tratamiento con  $\text{KMnO}_4$  mejoran su durabilidad y la adherencia con la matriz de cemento hidráulico.

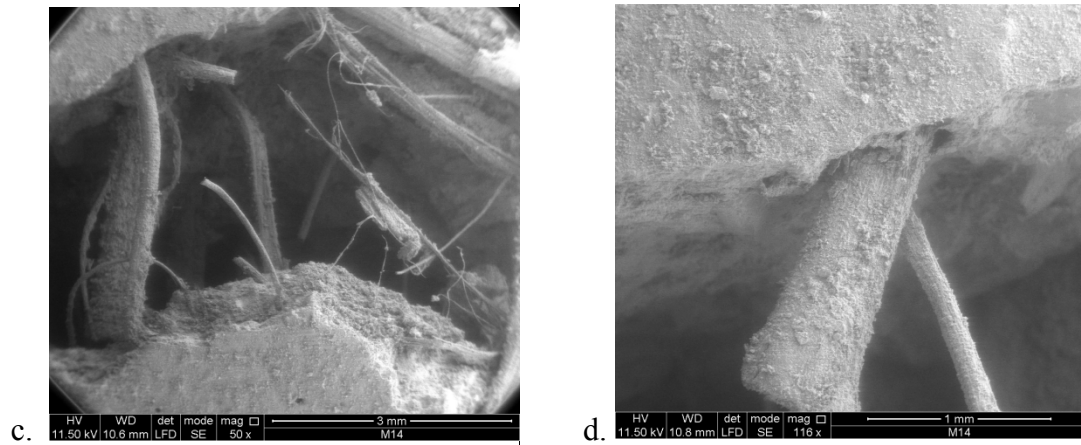
*Figura 10.5 Microfotografías SEM que muestran la interacción de la fibra de bagazo de caña en adición al 0,5% con la matriz cementicia*



En la figura 10.5 se observa la interacción de la fibra de bagazo de caña con una adición del 0,5% de fibra con la matriz de cemento hidráulico. Allí se ve claramente como el comportamiento dúctil de la fibra ayuda a mejorar la capacidad pseudoplástica del compuesto, permitiéndole mejorar su condición ante incremento de esfuerzo, esta condición resulta coincidente con los resultados reportados en los capítulos 8 y 10 del presente trabajo. La figura 10.5 a. muestra como la fibra micropuntea la matriz, y aunque se observa delaminación debida especialmente a la interacción de las microfibrillas (figura 10.5 b.), se puede observar que el compuesto mantiene su capacidad hasta la desfibrilación y el rompimiento (figura 10.5 c. y d.).

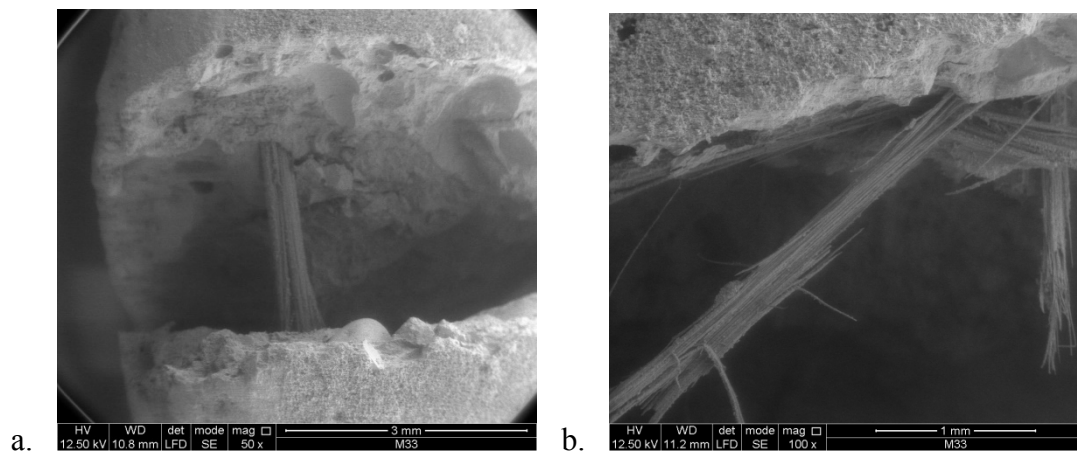
*Figura 10.6 Microfotografías SEM que muestran la interacción de la fibra de bagazo de caña en adición al 1% con la matriz cementicia*

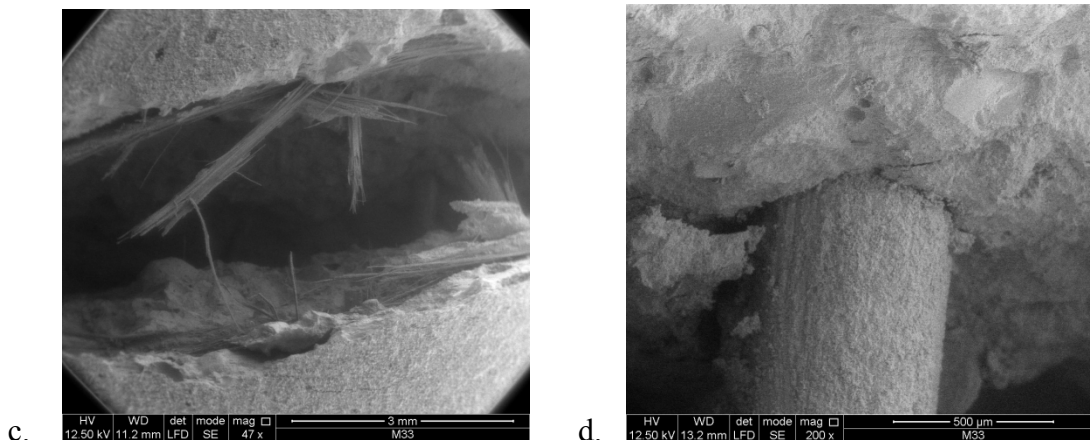




En el caso de la fibra adicionada al 1% se puede ver como el comportamiento es similar al descrito en la figura 10.5, cabe destacar que aunque en algunas fibras se presenta rompimiento, hay una fuerte adhesión de la fibra a la matriz, esto se puede corroborar en la figura 10.6 b, c y d.

*Figura 10.7 Microfotografías SEM que muestran la interacción de la fibra de raquis de palma en adición al 1% con la matriz cementicia*





Para el caso de la fibra de palma se observa como se presenta un comportamiento más homogéneo, puesto que aunque se encuentra desfibrilación en la fibra, a diferencia de la fibra de bagazo de caña no hay delaminación (figuras 10.7 a, b y c). Este aspecto es interesante porque muestra como el incremento en resistencia tensil asociado al recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$  hace evidente que se mejora la capacidad de respuesta y adición al material compuesto (figuras 10.7 a. y d.), también es claro que esta condición está dada desde la propia estructura de las células unitarias de las plantas y su morfología en el lumen, que es en últimas quien determina la condición microfibrilar.

Es decir, la falla de los morteros fue una falla de carácter dúctil, lo cual deja en evidencia como una pequeña cantidad de fibra aporta de manera relevante a un material compuesto.

### 10.1 Discusión y Conclusiones

Una vez evaluado el material compuesto, resulta significativo que gran parte de su comportamiento se puede asociar a la morfología propia de cada elemento vegetal. Si bien

es cierto, el comportamiento de fibras naturales es muy similar, y así ha sido reportado en la literatura, es la condición morfológica la que logra que el material modifique su comportamiento, aspectos como la estructura, el ángulo microfibrilar, las dimensiones de la celda y los defectos determinan las propiedades de ellas (Satyanarayana K et.al 1986), tal como se señaló en el capítulo 8, y a su vez terminan afectando la capacidad del material compuesto. Este hecho se puede evidenciar en el comportamiento de desfibrilación de las fibras objeto de estudio.

Por otra parte, es claro que el alto contenido de celulosa le confiere a la fibra propiedades hidrofílicas (Sampieri Silvia et.al, 2011) esta condición hidrofílica resulta compleja al momento de interactuar con la matriz, en el caso de matrices de cemento hidráulico ellas tienden a ganar agua de mezcla, afectando la trabajabilidad, no obstante esta condición, que podría considerarse desfavorable es la que debe llevar a fluidificar el compuesto, disminuyendo la relación A/C, con lo que se logra una mejor interacción con la matriz.

El tratamiento propuesto para recubrir las fibras mejora la interface entre la fibra y la matriz y la durabilidad, esta condición se explicó en el capítulo 8 y es evidente no solo en el efecto que determina la acción sobre la fibra, sino a su vez la acción sobre el compuesto.

También es claro como la conductividad eléctrica muestra la interacción de la fibra en la respuesta tensional a tracción y a flexión del material compuesto, la disminución en la conductividad es un factor que lleva a determinar incremento en la resistencia mecánica y en la disminución de la porosidad del material. Esta es una de tantas razones de porqué es fundamental mantener baja relación A/C, debido a que se genera un aumento en la zona de

transición por acumulación de cristales de portlandita produciendo alta porosidad en la interface fibra matriz (Bentur et.al,2000) , es por eso que existe una mejor interface cuando al compuesto con fibra se le reduce la relación A/C (Chan ,Li 1997), tal y como se señalaba anteriormente.

La condición pseudoplástica le permite al material absorber energía evitando la microfisuración (G.H.D Tonolil et.al, 2011 ) y esta condición tal y como se pudo observar se ve favorecida por la inclusión de fibras en el material compuesto, el hecho de obtener incrementos en la ductilidad resulta representativo al momento de que el material compuesto se vea sometido a condiciones tensionales elastoplásticas, aquí es donde las fibras evaluadas han mostrado que afectan positivamente la matriz evaluada.

Finalmente, se indica que de lo observado en esta investigación se puede colegir que es viable el empleo de fibras naturales reforzando matrices de cemento hidráulico. La viabilidad está dada en el hecho de permitirle al material la posibilidad de mejorar su comportamiento.

La consideración señalada anteriormente refuerza lo que se presentó en el artículo (R. A. Tolosa et.al, 2014), el cual aunque tuvo como objeto de estudio la fibra de guadua, buscaba analizar la viabilidad del recubrimiento como elemento puente de adhesión de las fibras con la matriz, e igualmente evitar la degradación en el ambiente alcalino en el cual tendrían que trabajar, aspecto corroborado en el presente trabajo.

## 10.2 Bibliografía

- Nilufer Ozyurt , Leta Y. Woo , Bin Mu , Surendra P. Shah , Thomas O. Mason International DETECTION OF FIBER DISPERSION IN FRESH AND HARDENED CEMENT COMPOSITES. RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur.2004.*
- Jennings, H.M. and S.K. Johnson, *Simulation of Microstructure Development During the Hydration of a Cement Compound*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(11): p. 790-795.
- Pignat, C., P. Navi, and K. Scrivener, *Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability determination*. Materials and Structures, 2005. **38**(4): p. 459-466.
4. Shui, Z., et al., *Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(1): p. 531-537.



## Capítulo 11

### Evaluación de pastas de cemento hidráulico con adición de cenizas

Teniendo en cuenta que la evaluación de concretos realizada en la sección 9 arrojó que la relación A/C indicada era 0,42, en esta sección se tratará lo referente a la aplicación de cenizas en materiales compuestos de matriz de cemento hidráulico.

Para efectos de realizar el análisis se trabajó con pastas con las siguientes características, ellas se sometieron a compresión y se le evaluó su conductividad eléctrica para establecer la relación entre estas técnicas.

#### **Materiales**

Cemento. Densidad: 3,15 gr/cm

Aditivo: Es un plastificante, retardante, que no afecta la resistencia, pero que si permite la aplicación del concreto en largos periodos de tiempo. Está formulado para fabricación de concretos en clima medio y frio.

Respecto a las muestras, se señala lo siguiente:

#### **Pastas (probetas de 3\*6 cm, cilíndricas)**

En todos los casos, se empleó aditivo en una fracción equivalente al 0,5% del peso del cemento. Se indica además que la relación A/C siempre es la misma y es 0,42.

Las muestras se fabricaron, se desmoldaron 48 horas después, se dejaron en curado 4 días, allí se sometieron a 85°C durante 24 horas, luego se dejaron hasta que enfriaran. Se

colocaron en agua a temperatura ambiente, se les tomaron medidas de conductividad eléctrica y se realizaron pruebas de resistencia a compresión a 21 días. Se indica que a las probetas se les tomaron medidas de conductividad antes y después del curado.

Se fabricaron probetas sin adición de ceniza y con adiciones que variaron entre el 10% y el 40%, tanto para cenizas provenientes de combustión como de gasificación.

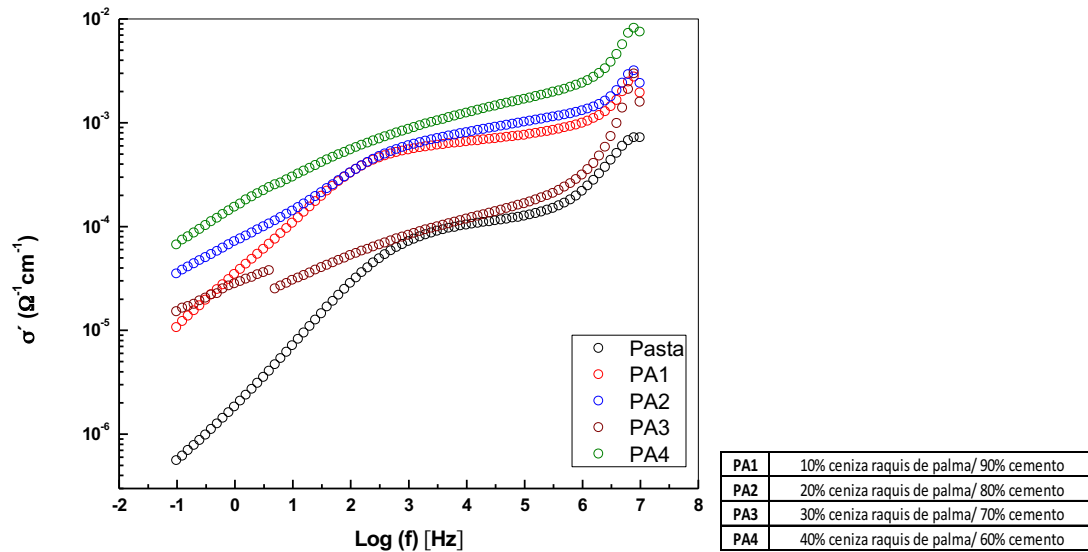
Se destaca el hecho que la trabajabilidad con la inclusión de cenizas se ve afectada, este hecho ha sido referenciado reiteradamente en la literatura, cabe destacar que la ceniza de bagazo de finca tuvo una trabajabilidad aceptable, siendo más dificultoso realizar la mezcla con ceniza gasificada de palma, ceniza gasificada de cascara de arroz y bagazo de caña calcinada, este hecho concuerda con la pérdida de masa observada en las cenizas y comentada en las termogravimetrías del capítulo 7.

A continuación se establecerá la relación entre la conductividad eléctrica presente en las probetas pasta-ceniza y la resistencia a compresión en los elementos fallados a 21 días.

### **11.1 Resultados de conductividad para las pastas modificadas con aditivos y cenizas**

Los resultados de conductividad para la pasta de cemento con aditivo y su comparación con las diferentes adiciones de ceniza de raquis de palma se observan en la Figura 11.1.

**Figura 11.1** Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de raquis de palma gasificada

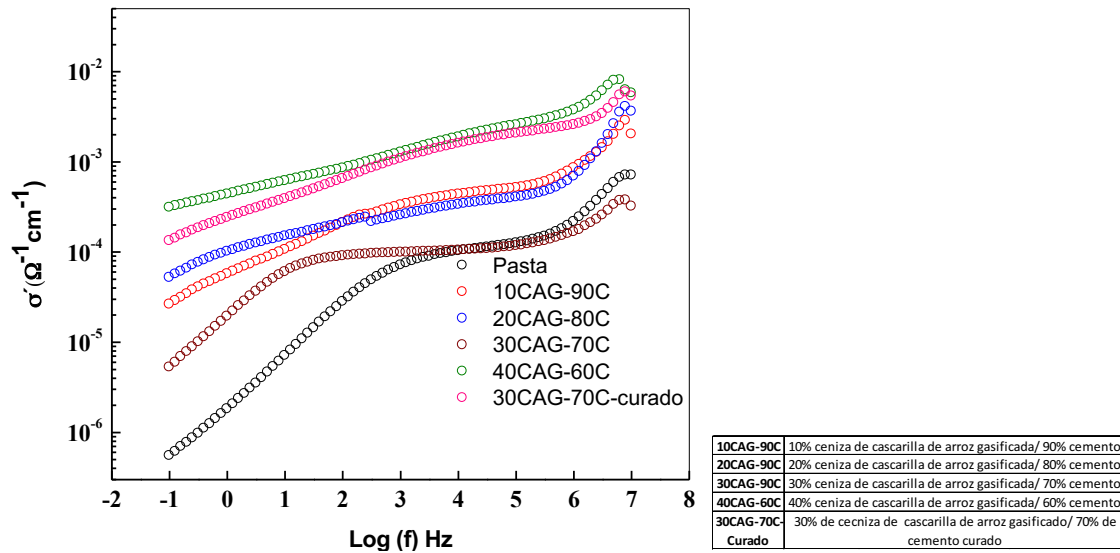


Para la pasta de cemento se observa un aumento de la conductividad escalonado desde baja a alta frecuencia. A baja frecuencia (debajo de 10 Hz) se encuentra una dispersión que se hace menos evidente en la medida en que se adiciona ceniza de raquis de palma. De los materiales modificados con esta ceniza el que tiene mayor conductividad es PA1, y el menor PA3.

Para las cenizas provenientes de cáscara de arroz gasificada (Figura 11.2), la conductividad fue mayor en comparación a la pasta sin ceniza. Las muestras con reemplazo del 10% y del 20% no presentan cambios significativos en su comportamiento, con excepción de su comportamiento a baja frecuencia (debajo de 100Hz) consistente con un incremento en el contenido de ceniza. Sin embargo, el material reemplazado con 30% presentó un comportamiento atípico, y tuvo una reducción en su conductividad y hasta

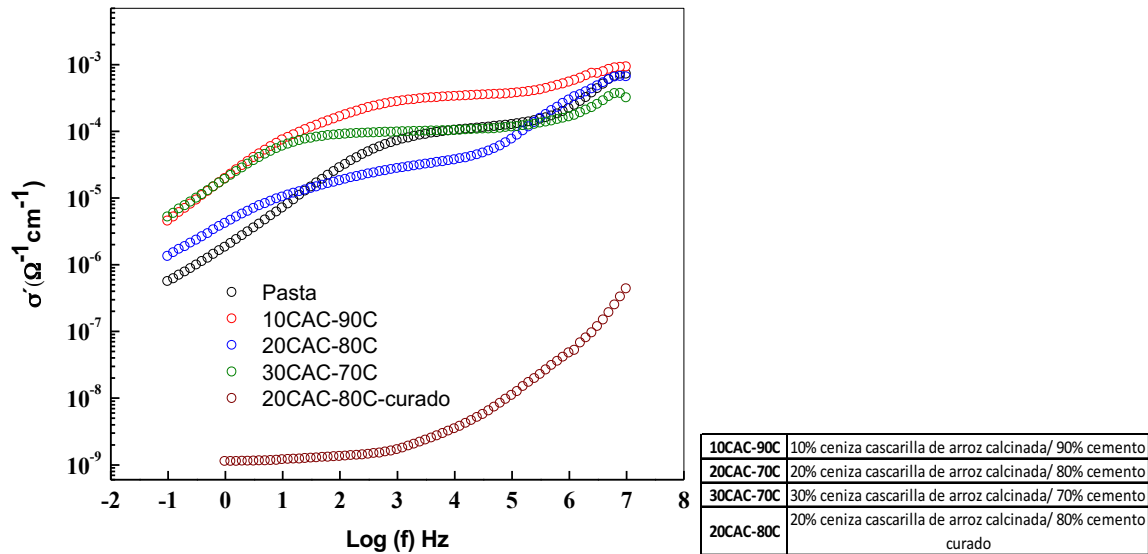
aproximadamente 10 KHz se comporta similar a la pasta de cemento y con una adición de 40% se incrementó de manera ostensible la conductividad.

**Figura 11.2** Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de cáscara de arroz gasificada



Entre tanto para las cenizas de cáscara de arroz calcinadas (Figura 11.3), el material con el 10% de reemplazo de ceniza, presentó la mayor conductividad entre 10Hz y 10MHz. Mientras que el material con el 20% presentó menor conductividad en este rango de estudio.

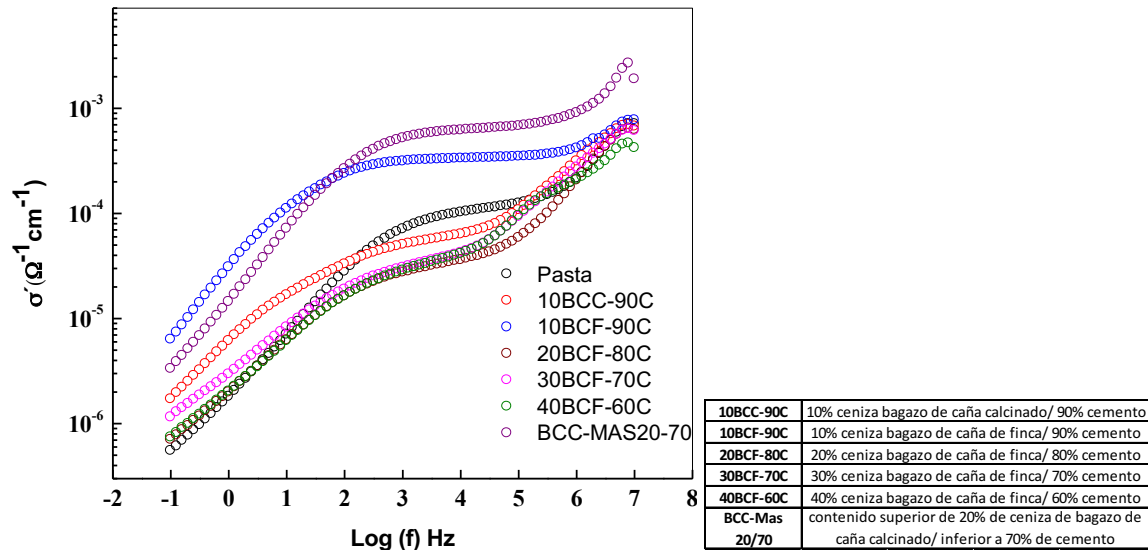
**Figura 11.3** Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de cáscara de arroz calcinada



Se destaca el hecho de la disminución en la conductividad que presenta el reemplazo con el 20% siendo mucho más intenso a baja frecuencia.

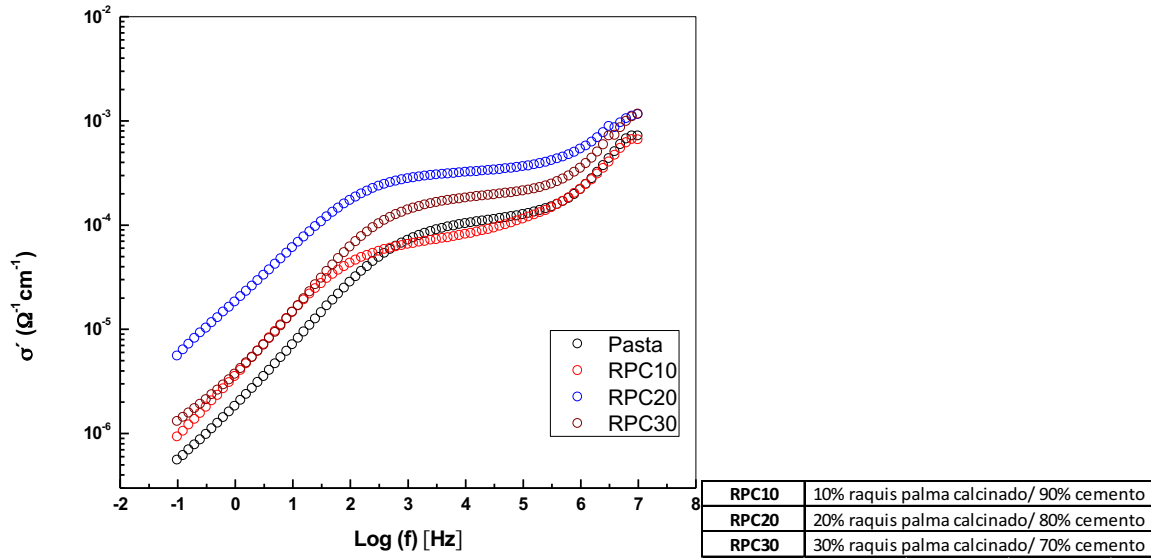
El comportamiento para la pasta de cemento adicionada con cenizas de bagazo de caña calcinado y gasificado se presenta en la Figura 11.4. La conductividad de los materiales entre 1MHz y 100Hz disminuyó en la medida que se incrementó el contenido de ceniza gasificada excepto para el reemplazo del 10%.

**Figura 11.4** Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de bagazo de caña de finca y calcinado



Es posible inferir por tanto que existe una concentración límite (30%) de las cenizas en la que el efecto en la reducción de la conductividad se hace importante. Esto tendrá repercusiones en sus propiedades mecánicas como se verá más adelante

**Figura 11.5** Comportamiento de la conductividad para pasta de cemento modificada con ceniza de raquis de palma calcinada

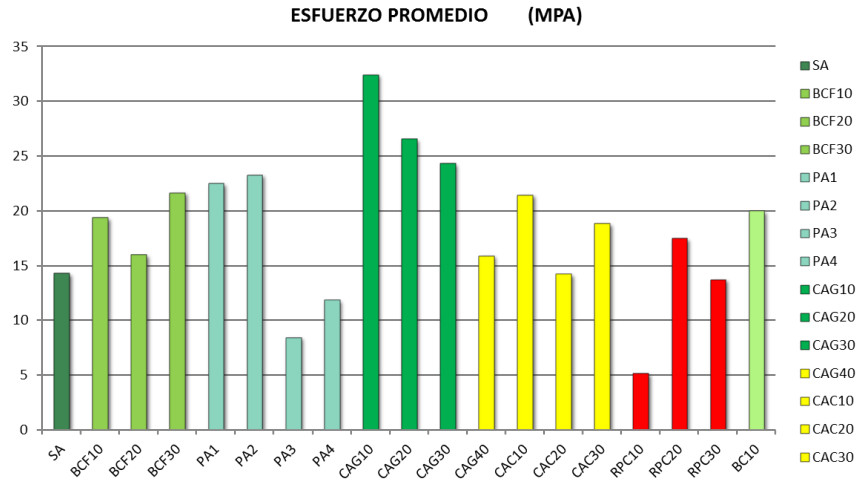


Para el cemento adicionado con ceniza de raquis de palma calcinada la tendencia en los procesos de conducción es similar al de la pasta de cemento sin adicionar, sin embargo se observa como es más conductor la muestra RPC20.

## 11.2 Resultados de resistencia a compresión para las pastas modificadas con aditivos y cenizas

Las probetas se evaluaron a compresión, los resultados se observan en la figura 11.6

**Figura 11.6** Resistencia a compresión de probetas adicionadas con cenizas



Se puede notar como el bagazo de caña, tanto de combustión no controlada, como el de calcinación, presentan un incremento con reemplazos de cemento hasta del 40%, llama la atención la disminución en la resistencia alcanzada con el 20% de sustitución, sin embargo dicha sustitución se encuentra por encima de la probeta sin adición. Para el caso del raquis de palma gasificado se nota un incremento entre el 10% y el 20% de sustitución, presentándose además un decrecimiento para reemplazos superiores al 30%, los cuales están por debajo de la probeta de control, en el caso del material calcinado el efecto se observa con adición del 20% de ceniza, siendo de baja actividad el reemplazo del 10%.

En lo referente a la cascarilla de arroz gasificada, se puede notar cómo la resistencia se incrementa notoriamente desde reemplazos del orden del 10% de ceniza hasta reemplazos del 40%, señalando que a medida que se va a haciendo el reemplazo de ceniza por cemento se va presentando un decrecimiento en la resistencia. En el caso de la cascarilla de arroz calcinada se puede observar una misma tendencia similar a la cascarilla gasificada,



notándose un pico bajo cuando hay un reemplazo del 20%, aspecto que coincide con lo observado en el bagazo de caña.

Comparadas las resistencias a compresión se nota como las cenizas de gasificación proveen mejores resultados que las cenizas por calcinación, aspecto que vale la pena analizar y evaluar.

### **11.3 Discusión y conclusiones**

En los diagramas de conductividad se puede ver algo que es muy usual y representativo en las adiciones, y es la heterogeneidad en el comportamiento de las cenizas. Esta condición afecta de manera importante la estandarización del material que se espera emplear como elemento activo y se pudo observar en los resultados a compresión realizados a las probetas adicionadas.

Cuando se comparan los resultados a compresión se observa como las cenizas producto de gasificación resultaron ser más competentes en la respuesta a compresión, este hecho resulta significativo, porque la pretensión del presente trabajo parte del hecho de valorar cenizas producidas en grandes volúmenes. Aquí la gasificación resulta ser la técnica apropiada, y las condiciones de la misma, para cenizas volantes producidas en el proceso gasificador, son las que determinan las mejores resistencias en el análisis en probetas.

Llama la atención el hecho de que aunque hubo incremento en resistencia a compresión con biomásas calcinadas, ellas que están en condición más favorable mostraron incrementos menores en su resistencia. Esta particularidad podría explicarse en el hecho que las cenizas

se evaluaron a edades cortas y la actividad puzolánica, evidenciada como la capacidad de la adición de reaccionar con la portlandita puede estar asociada al hecho que el material pueda estar enriquecido en silicato dicálcico.

Una fase posterior del estudio debe llevara a determinar con mayor precisión si esta hipótesis se puede validar.

#### **11.4 Bibliografía**

Durability performance of green concrete composites containing waste carpet fibers and palm oil fuel ash

Awal ASMA, Hussin MW. The effectiveness of palm oil fuel ash in preventing expansion due to alkali-silica reaction. *Cem Concr Compos* 1997;19(4):367-72.

Evaluation of heat of hydration of concrete containing high volume palm oil fuel ash

A.S.M. Abdul Awal <sup>†</sup>, I.A. Shehu 1

## Capítulo 12

### Evaluación técnica, económica y ambiental del composito

#### 12.1 Gasificación para producción de ceniza

Teniendo en cuenta las características obtenidas en cuanto a propiedades físico mecánicas, incluso físico químicas, de las cenizas de combustión y de las cenizas de gasificación en matrices de cemento hidráulico, se puede establecer lo siguiente:

1. A pesar de que las cenizas de combustión tienen unas características frente al tema de puzolanidad que parecen ser muy ventajosas, en el contexto de la producción de cenizas, es cada vez más creciente el uso de la gasificación en vez de la combustión.
2. Las cenizas de gasificación están en el límite de las propiedades puzolánicas y otras propiedades como por ejemplo, la cantidad de material no quemado en el proceso de conversión de energía. Sin embargo, y desde la racionalidad, estas corresponden a unas cenizas que se estima que cada vez van a generarse en mayor cantidad, tendencia que no solo se observa en el contexto de diversos países en el mundo, sino también en Colombia.
3. La combustión conlleva una carga contaminante muy alta comparada con la gasificación, aspecto que limita aún más su uso.

Teniendo en cuenta lo expuesto, se considera muy pertinente analizar el proceso en el contexto industrial de empleo de cenizas como material para producción de materiales con cemento hidráulico, a partir de gasificación y no de combustión.

Se indica además que, en el contexto de la presente tesis, ningún ingenio, ni planta de producción de arroz, o de producción de aceite de palma y biodiesel, permitió hacer experimentos con sus biomásas, ni fue posible calcinar biomasa en grandes cantidades bajo los parámetros que requería el presente trabajo. Condición que afectó el análisis mecánico a escala mayor.

En este sentido, el proceso de gasificación como se explicó en la sección 1, permite obtener gas de síntesis para uso químico o energético en ciclos de vapor o de electricidad. La gasificación se considera como la mejor alternativa termoquímica para producir energía. Pero como se ha discutido las cenizas que se obtienen actualmente no se han aprovechado.

En el capítulo 7 donde se caracterizó y se evaluó el potencial de las cenizas, se pudo establecer que las cenizas de gasificación serían interesantes y sobre todo las más disponibles, por eso es importante recalcar que en la presente tesis se consideró pertinente hacer experimentos de gasificación con dos materias primas, cascarilla de arroz por su alto contenido de cenizas que está documentado en la literatura, y que de hecho se confirmó en el presente trabajo. Se utiliza también el raquis de palma, porque su estructura morfológica permite realizar el proceso de gasificación. En el caso del bagazo de caña, no se realizó la gasificación, debido a que con los gasificadores disponibles en el país incluyendo el que se utilizó en este proyecto en el Instituto de Biotecnología y Agroindustria, no se puede utilizar un material de este tipo a no ser que se aglutinara con otras sustancias que modificarían completamente la estructura del material. De esta manera a continuación se describe cómo se hizo la gasificación.

La ceniza o la fibra a utilizar como adición al cemento provienen de la biomasa después de diferentes niveles de transformación que en la práctica son sistemas de generación de energía o de biorefinerías. En el caso de la biomasa la presente tesis (ver capítulo 8 de fibras) se evidenció que los pretratamientos que se utilizan con protocolos muy definidos en biorefinerías no son convenientes. Por el contrario tratamientos muy conocidos y hasta considerados artesanales para la extracción de fibras en medio alcalino, resultaron ser mejores. De esta manera, en esta sección se pretende establecer el costo máximo de producción de la ceniza por combustión y gasificación. Además de manera complementaria el costo aproximado de la obtención de las fibras se analiza.

## **12.2 Caracterización fisicoquímica de materias primas y de sus respectivas cenizas.**

Las materias primas evaluadas en este trabajo de tesis doctoral son la cascarilla de arroz, el raquis de palma de aceite y el bagazo de caña. La composición de tales materiales lignocelulósicos fue determinada a través de un análisis de composición química, en el cual es posible obtener las cantidades de celulosa, hemicelulosa y lignina, y un análisis elemental, en el cual es posible determinar la cantidad de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno que posee estas materias primas.

Los análisis de composición química fueron realizados en la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales. Más específicamente en el Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Bloque T, campus la Nubia. Por otro lado, los análisis elementales fueron realizados en la Universidad de Alicante, España. Los resultados de la caracterización

físicoquímica así como del análisis elemental son mostrados en la tabla 12.1 y 12.2 respectivamente.

**Tabla 12.1** Composición físicoquímica de las materias primas objeto de estudio

Ítem	Cascarilla de Arroz	Raquis de Palma	Bagazo de caña
Humedad	11.00	50.00	75.00
Extractos*	7.00	15.59	8.00
Celulosa*	40,00	41.98	34.80
Hemicelulosa*	16.00	23.12	28.96
Lignina*	26.00	17.32	22.62
Cenizas*	11.00	1.99	5.62
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

\*Valores en base seca

**Tabla 12.2** Análisis último de las materias primas objeto de estudio

Ítem	Cascarilla de arroz	Bagazo de Caña
Carbono	39.21	48.38
Hidrógeno	4.75	5.94
Oxígeno	55.76	45.68
<b>Poder calorífico superior (MJ/kg)</b>	<b>15.48</b>	<b>19.16</b>

El poder calorífico reportado en la tabla 12.2 fue calculado a partir de la expresión empírica propuesta por Chun-Yang Yin (Yin, 2011). La expresión fue calculada a partir de los datos experimentales reportados para diferentes tipos de materias primas siendo en su mayoría materiales de tipo lignocelulósico. La ecuación 12.1 muestra la correlación

empleada para realizar el cálculo del poder calorífico superior de las materias primas que son objeto de estudio de esta tesis.

$$HHV (MJ kg^{-1}) = 0.2949C + 0.8250H \quad (Ec.1)$$

Por otro lado, el raquis de palma de aceite no fue caracterizado mediante análisis elemental. Sin embargo, el poder calorífico reportado por esta materia prima es de 17.06 MJ/kg (Konda, Sulaiman, & Ariwahjoedi, 2012). El cálculo del poder calorífico de cada tipo de biomasa da una idea del contenido energético que esta posee. Por tanto, a partir de la información presentada es posible concluir que el bagazo de caña posee el mayor poder calorífico mientras que la cascarilla de arroz el menor.

La caracterización fisicoquímica a nivel laboratorio se realizó con base en métodos estándar :

Holocelulosa: ASTM Standards (D-1104).

Extractos; NREL/TP-510-42619

Lignina ácido insoluble: TAPPI T222

Cenizas: NREL/TP-510-42622

Los datos de composición química serán empleados en la simulación para realizar los balances de materia y energía del proceso. Con el fin de completar los balances de materia y energía en términos molares, se han definido fórmulas empíricas para cada uno de los compuestos que forman parte de la materia prima. Así la tabla 12.3 muestra dichas fórmulas moleculares.



**Tabla 12.3** Fórmulas moleculares de compuestos lignocelulósicos

Compuesto	Fórmula	Peso Molecular
Celulosa	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	162.14
Hemicelulosa	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	132.12
Lignina	C <sub>7.3</sub> H <sub>13.9</sub> O <sub>1.3</sub>	122.49

Las fórmulas de los compuestos lignocelulósicos (i.e. celulosa, hemicelulosa y lignina) fueron fijados acorde con los reportes realizados por la NREL para la ejecución de simulaciones que emplean este tipo de componentes (Wooley & Putsche, 1996).

El objetivo del trabajo de tesis doctoral es evaluar la calidad de las cenizas obtenidas a través de diferentes procesos termoquímicos como adición en mezclas de cemento para la fabricación de concreto. Por tanto, la composición de las cenizas en cada una de las materias primas es de vital importancia (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b).

La aplicabilidad de la ceniza de biomasa para ser empleada como adición está enmarcada en dos aspectos fundamentales que están relacionados con el contenido de sílice y su disposición estructural. No obstante, el contenido de sílice en las cenizas luego de realizar un proceso de transformación termoquímico no varía más de un 5% cuando diferentes condiciones de proceso son evaluadas (Fernandes et al., 2016). Sin embargo, la estructura de tal compuesto si es altamente sensible a las condiciones de operación, especialmente a la temperatura, dejando entrever dos tipos de estructuras para la sílice: Amorfa y Cristalina.

La ceniza con un alto contenido de sílice amorfa es ideal para ser empleada como adición en la industria cementera para la fabricación de concretos. Por otro lado, la ceniza cristalina es empleada como materia prima en la fabricación de materiales refractarios. Sílice en estado amorfo es posible de obtener cuando la biomasa es procesada en un rango de temperaturas bajo (i.e. 400°C – 600°C) mientras que sílice en estado cristalino se obtiene a condiciones de operación superiores a los 800°C. Por tanto, en la mayoría de procesos que no se encuentran enfocados a la producción de cenizas (i.e. gasificación) es muy difícil controlar rangos de temperaturas tan bajos en la zona de reducción (Prasara-A & Gheewala, 2016).

De lo anterior se deduce que para la simulación los datos de composición de los materiales lignocelulósicos y de las cenizas derivadas de su tratamiento térmico significan una fuente de incertidumbre que puede ser considerada entre 5% y 10% según trabajos preexperimentales previos en esta tesis. Lo importante es que los valores de composición utilizados en la simulación representan con toda la confiabilidad las tendencias reales de dicha composición.

Como es posible observar en la tabla 12.1, la materia prima que posee un mayor potencial para ser empleada en la producción de cenizas es la cascarilla de arroz, seguido por el bagazo de caña y por último, el raquis de la palma de aceite. Las cenizas a nivel industrial se generan a partir de la combustión directa de la biomasa lignocelulosica en centrales energéticas para la producción de calor y electricidad. Sin embargo, el contenido de óxidos así como otras propiedades tales como índice de amorficidad, área superficial y contenido

de silicio permitirán dilucidar su aplicación final. Finalmente, el uso de la ceniza está ligado no solamente a la presencia de sílice sino a su cantidad.

A partir de la información anterior, se puede reconocer que el contenido de sílice en las cenizas juega un papel importante en la selección de futuras aplicaciones para las cenizas.

La tabla 12.4 presenta las composiciones de las cenizas de cada uno de los residuos obtenidos anteriormente.

**Tabla 12.4** Caracterización de las cenizas de las diferentes materias primas utilizadas para la simulación

Identificación de la muestra	SiO <sub>2</sub> (total)	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TOTAL
%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Raquis de palma	79,08	5,17	0,06	0,46	0,19	10,09	0,15	4,8	79,73
Cascarilla de arroz	85,2	3,24	0,1	0,43	0,28	8,83	0,12	0,12	85,91
Bagazo de caña	69,99	4,98	0,11	0,84	3,41	15,06	0,13	5,48	74,24

A través de la simulación empleando el software Aspen Plus, no es posible determinar la amorficidad directamente. Sin embargo, debido a la relación que existe entre la amorficidad del material y las condiciones de proceso es posible realizar una aproximación. Así pues, si la conversión de la biomasa lignocelulósica se realiza a través de rutas termoquímicas (i.e. combustión y gasificación) con condiciones de operación por debajo de los 700°C y tiempos de contacto de las cenizas con el oxígeno bajos, se tiene una ceniza de forma amorfa en su mayor parte. Por otro lado, si la conversión termoquímica tales como 500°C y tiempos de contacto con oxígeno altos, igualmente la ceniza obtenida será mayoritariamente amorfa. Sin embargo, procesos de conversión llevados a temperaturas superiores a 800°C darán como resultado una ceniza cristalina. Es necesario mencionar que

como parámetro empleado para definir si la ceniza es amorfa o no, únicamente se empleará la temperatura de operación.

Por otro lado, las composiciones presentadas en la tabla 12.4 de las cenizas de cada uno de los materiales serán asumidas iguales para todos los procesos termoquímicos. Ya que no se ha encontrado ninguna expresión matemática que relacione el cambio composicional de óxidos como una función de la temperatura y menos dependiendo del tipo de proceso a nivel predictivo. Sin embargo, existe la posibilidad de considerar otras caracterizaciones en futuras investigaciones.

El proceso de simulación enmarcado en este trabajo de tesis consta de las siguientes simulaciones.

Gasificación y combustión de cada uno de los materiales lignocelulósicos

Producción de fibras con base en delignificación.

### **12.3 Procesos de transformación termoquímica: Descripción de procesos.**

Los procesos de transformación termoquímica de biomasa son ampliamente empleados para la producción de servicios industriales tales como calor y electricidad. En términos generales, los procesos de combustión y gasificación son procesos en los cuales el contenido de humedad de la materia prima se convierte en un factor clave que permite alcanzar buenas eficiencias energéticas. Además, las características físicas de la materia prima tales como su densidad, estructura y forma son factores determinantes en procesos como la gasificación.

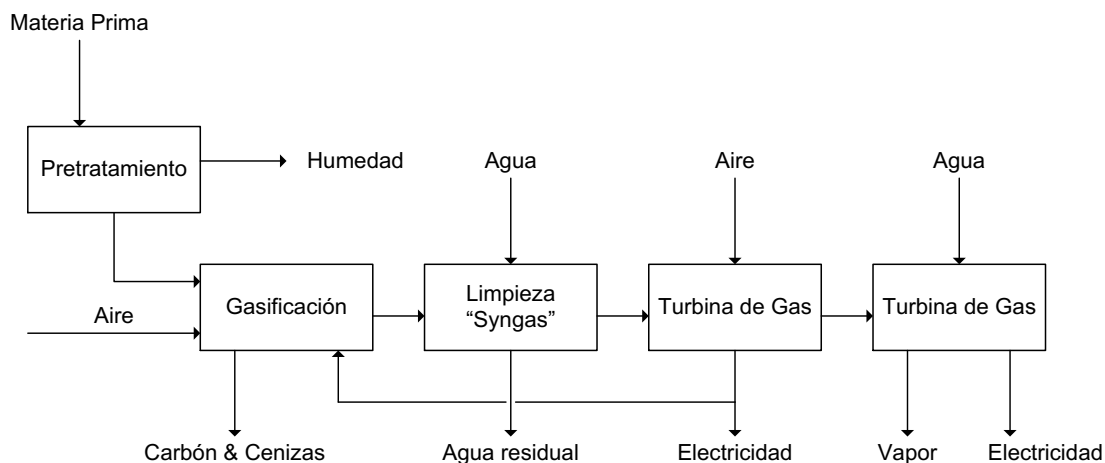
Las plantas de gasificación de biomasa lignocelulósica u otras materias primas que no sean carbón poseen escalas de procesamiento bajas. Por tanto, las simulaciones de la gasificación y combustión de cascarilla de arroz, raquis de palma de aceite y bagazo de caña se estipuló en 200 ton/día. Tal valor fue fijado acorde con los reportes dados por la GSTC (Council, s. f.).

### **12.3.1. Gasificación de biomasa lignocelulósica.**

La gasificación de biomasa lignocelulósica es un proceso que genera una mezcla de gases combustibles denominada gas de síntesis. Esta mezcla de gases puede ser empleada para la generación de calor y potencia a través de turbinas de gas y/o motores de combustión interna. Sin embargo, otros productos como carbón vegetal, cenizas y alquitranes son obtenidos en el proceso. La cantidad de cenizas generada y la cantidad de material carbonáceo en ellas dependen de las condiciones del proceso y del tipo de materia prima empleada. Considerando lo anterior, se ha simulado la obtención de calor y potencia a partir de la gasificación de cada una de las materias primas que se están estudiando en este trabajo. El diagrama de bloques del proceso de gasificación y la producción de calor y potencia puede apreciarse en la figura 12.1.

En el diagrama de bloques es posible observar cada uno de los pasos que hacen parte de la gasificación de biomasa para la obtención de servicios industriales como lo es el vapor de agua y la electricidad. Sin embargo, la mayoría de plantas de gasificación de biomasa no consideran la ceniza como un producto de valor agregado y es dispuesta en rellenos sanitarios.

**Figura 12.1** Diagrama de bloques del proceso de gasificación de biomasa lignocelulósica para la producción de calor y potencia



### **12.3.1.1. Pre-tratamiento.**

La gasificación de biomasa, al igual que los procesos de conversión biotecnológica, posee una etapa de pre-tratamiento que es indispensable en ciertos casos para procesar el material lignocelulósico. Esta etapa está centrada en la reducción del tamaño de partícula de la materia prima, la disminución de la humedad e incluso la densificación y/o peletización. Las materias primas que están siendo evaluadas (i.e. cascarilla de arroz, raquis de palma de aceite y bagazo de caña) poseen características físicas muy diferentes que es necesario considerar en el proceso de simulación.

La cascarilla de arroz posee un tamaño de partícula en promedio muy bajo para los requerimientos de alimentación estipulados para el uso de gasificadores. Por tanto, un

proceso de peletización es necesario con el fin de aumentar un poco el tamaño de la partícula. En la parte experimental se realizaron pellets de cascarilla de arroz empleando almidón de arroz como agente aglomerante y una prensa hidráulica a altas temperaturas (150°C). Los pellets formados a estas condiciones poseían un tamaño promedio de 1.5 pulgadas. Así pues, este fue el pre-tratamiento simulado en la gasificación de la cascarilla de arroz.

El raquis de palma de aceite es una materia prima que posee 4 metros de longitud cuando es recién cortada del árbol de palma de aceite. Sin embargo, una etapa de cortado es realizada con el fin de facilitar en caso de ser necesario su transporte. El tamaño promedio de tales trozos puede ser estimado en 1 metro de longitud. Este tamaño es inaceptable para ser empleado en procesos de gasificación y es necesario reducir el tamaño de partícula a través de un proceso de molienda. Por otro lado, el contenido de humedad que posee el raquis de palma es excesivamente alto para ser empleado directamente por tanto una etapa de secado es necesaria para reducir el contenido de humedad a menos del 20%.

Finalmente, el bagazo de caña de azúcar es un material que tradicionalmente se ha empleado para la generación de calor y potencia en ciclos de cogeneración en plantas de bio-etanol. No obstante, el bagazo de caña posee una densidad muy baja en comparación con la cascarilla y el raquis de palma de aceite. Lo anterior puede causar problemas de fluidez en los gasificadores, especialmente aquellos de lecho fijo. Por otro lado, la tabla 12.1 reporta un alto contenido de humedad que debe ser removido antes de realizar el proceso principal. En consideración con lo anterior, en el caso del bagazo de caña se ha

propuesto un esquema de molienda en húmedo y una sucesiva peletización como pasos de pre-tratamiento.

### ***12.3.1.2. Gasificación.***

La gasificación de los residuos agroindustriales mencionados anteriormente es realizada en un reactor de lecho fijo de flujo descendente. Por tanto, valores del gas de síntesis y rendimientos relacionados con la cantidad de cenizas y carbón generados empleando esta tecnología fueron buscados y empleados como referencia comparativa. La temperatura de gasificación de cada uno de dichos materiales fue diferente. En el caso de la cascarilla de arroz, se empleó una temperatura de gasificación de 627°C. Mientras que en el caso del bagazo de caña y el raquis de palma de aceite no se encontraron reportes relacionados con su gasificación para la producción de ceniza amorfa, por lo cual, las temperaturas empleadas para ambas materias primas fueron de 750°C.

La gasificación de biomasa está subdividida en tres etapas. Estas etapas son pirólisis, combustión y reducción. En la zona de pirólisis se da la producción de compuestos volátiles tales como metano, hidrógeno, vapor de agua, alquitranes. Además se produce carbón o char. En la zona de reducción se da la combustión parcial de aquellos elementos volátiles generados en la pirólisis. Sin embargo, como la cantidad de aire alimentado es sub-estequiométrica no se generan grandes cantidades de dióxido de carbono y vapor de agua. Por último en la etapa de reducción ocurren reacciones sólido – gas en las cuales se termina de definir la composición del gas de síntesis. Todas estas etapas fueron simuladas en Aspen



Plus a través de un conjunto de reactores de rendimientos para la descomposición térmica de la pirólisis y producción de carbón y un reactor de Gibbs para las etapas de reducción.

La cantidad de aire definida para el proceso de gasificación fue obtenida empleando una razón de equivalencia de 0.25. Este concepto expresa la relación existente entre la cantidad de aire empleado en el proceso y la cantidad de aire necesario para alcanzar un proceso de combustión completa. Es posible calcular la razón de equivalencia teniendo en consideración la una fórmula estequiométrica que describa el paso de la biomasa a productos como el dióxido de carbono y el agua. Las tablas 12.5, 12.6 y 12.7 muestran las fórmulas empíricas de cada uno de estos materiales y las formulas empíricas calculadas a partir del análisis elemental realizado por diferentes autores.

**Tabla 12.5** Determinación de la fórmula empírica de la cascarilla de arroz

<b>Elemento</b>	<b>Ref. (Zhao et al., 2009)</b>	<b>Ref. (Yoon, Son, Kim, &amp; Lee, 2012)</b>	<b>Análisis tabla 2.</b>	<b>Balances de caracterización</b>
	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>
C	37.35	38.5	39.21	53.25
H	4.49	5.5	4.75	7.85
O	33.19	36.6	55.76	38.90
	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>
C	3.11	3.21	3.26	4.43
H	4.45	5.46	4.71	7.79
O	2.07	2.29	3.49	2.43
	<b>Subíndice</b>	<b>Sub-índice</b>	<b>Sub-índice</b>	<b>Sub-índice</b>

C	6.00	6.00	6.00	6.00
H	8.59	10.21	8.66	10.54
O	4.00	4.28	6.41	3.29

Los balances de la caracterización presentados en las tablas, solo hacen referencia a la cantidad de carbono, hidrógeno y oxígeno aportan la celulosa, hemicelulosa y lignina encontradas en el proceso de caracterización fisicoquímica a la formula molecular. Lo anterior se realiza con el fin de comparar la formula empírica obtenida mediante análisis ultimo y caracterización.

**Tabla 12.6** Determinación de la fórmula empírica del raquis de palma

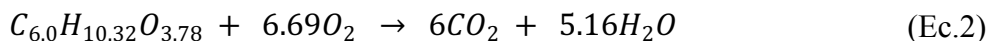
Elemento	Ref.		Análisis tabla 2.	Balances de caracterización
	Ref. (Konda et al., 2012)	(Guangul, Sulaiman, & Ramli, 2014)		
	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>
C	42.55	44.58	N.R	50.43
H	5.48	4.53	N.R	7.28
O	43.38	48.8	N.R	42.29
	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>
C	3.54	3.71	N.R	4.20
H	5.44	4.49	N.R	7.22
O	2.71	3.05	N.R	2.64
	<b>Sub-índice</b>	<b>Sub-índice</b>	<b>Sub-índice</b>	<b>Sub-índice</b>
C	6.00	6.00	N.R	6.00
H	9.21	7.26	N.R	10.32
O	4.59	4.93	N.R	3.78

**Tabla 12.7** Determinación de la fórmula empírica del bagazo de caña

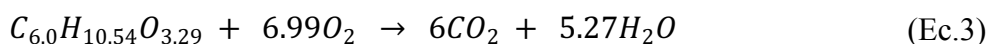
Elemento	Ref. (Akay & Jordan, 2011)	Ref. (Fredericci et al., 2014)	Análisis tabla 2.	Balances de caracterización
	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>
C	49,4	44,1	48,38	51,89
H	6,3	5,7	5,94	7,55
O	43,9	47,7	45,68	40,56
	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>
C	4,11	3,67	4,03	4,32
H	6,25	5,65	5,89	7,49
O	2,74	2,98	2,86	2,54
	<b>Sub-índice</b>	<b>Sub-índice</b>	<b>Sub-índice</b>	<b>Sub-índice</b>
C	6,00	6,00	6,00	6,00
H	9,12	9,24	8,78	10,40
O	4,00	4,87	4,25	3,52

Una vez obtenidas las fórmulas empíricas de cada uno de los materiales lignocelulósicos se procede a plantear las reacciones de combustión.

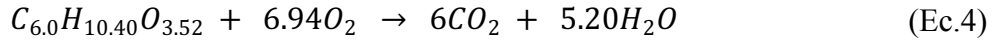
**Raquis de palma.**



**Cascarilla de arroz**



**Bagazo de caña.**



A partir de estas ecuaciones es posible concluir que la relación aire – combustible para cada una de las materias primas es de 7.13, 6.41 y 6.89 para la cascarilla de arroz, el raquis de palma de aceite y el bagazo de caña respectivamente. Una vez obtenido este valor y haber fijado la relación de equivalencia es posible calcular el flujo de aire que es necesario para alimentar al proceso. (Ver ecuación 5).

$$ER = \frac{\left( \text{Flujo de aire} / \text{Flujo de materia prima} \right)_{\text{proceso}}}{\left( \text{Flujo de aire} / \text{Flujo de materia prima} \right)_{\text{estequiométrico}}} \quad (\text{Ec.5})$$

Donde ER es la relación de equivalencia.

**12.3.1.3. Limpieza del gas de síntesis.**

Una vez se ha realizado la gasificación de la materia prima el gas de síntesis debe ser tratado previamente antes de ser llevado a un proceso de generación de energía debido a las posibles fallas que componentes como los alquitranes puedan causar. Por tanto, la sección del tratamiento del gas de síntesis consiste de tres etapas. Remoción de material particulado, enfriamiento y remoción de alquitranes. A continuación se hace una descripción del proceso.

La remoción de partículas sólidas se realiza empleando un ciclón, el cual aprovecha la fuerza centrífuga para separar las partículas de mayor densidad del gas generado. Al material que se recolecta en esta etapa se le denomina ceniza volante y esta es empleada en procesos de producción de concreto. Una vez removido el material sólido, el gas de síntesis pasa a una unidad de enfriamiento en la cual el gas de síntesis pasa de temperaturas mayores a 700°C a temperaturas menores a 300°C. Sin embargo, diferentes esfuerzos se han realizado para mejorar la eficiencia energética de este proceso y se han diseñado unidades especiales para generar vapor de alta presión a partir de los fundamentos de transferencia de calor. Finalmente, el gas ya acondicionado pasa a través de un agotador el cual se encargará de remover a través de agua o algún solvente en spray componentes tales como alquitranes, los cuales, se encuentran presentes en el gas de síntesis.

La rigurosidad del tratamiento del gas de síntesis depende en gran medida de su uso final. Generalmente, cuando el gas será empleado en la generación de calor y electricidad, se hace una gran remoción de compuestos como alquitranes dejando de lado compuestos azufrados y nitrados. No obstante, una remoción de estos puede mejorar la calidad del proceso desde el punto de vista ambiental ya que las emisiones de gases contaminantes pueden verse reducidas.

#### ***12.3.1.4. Generación de calor y electricidad.***

La generación de vapor y electricidad se realiza a través de una turbina de gas de un sistema de recuperación de calor. La turbina de gas genera la potencia y disminuye la

temperatura de los gases generados luego de la combustión del gas de síntesis. Una vez realizado esto se genera vapor con el calor latente del gas hasta llevarlo a una temperatura de 50°C.

### 12.3.1.5. Diagramas de flujo de proceso.

Los diagramas de flujo de proceso de la gasificación de biomasa lignocelulósica y la generación de vapor y electricidad a partir del gas de síntesis se muestran a continuación.

Figura 12.2 Diagrama de flujo de proceso de la gasificación de biomasa lignocelulósica

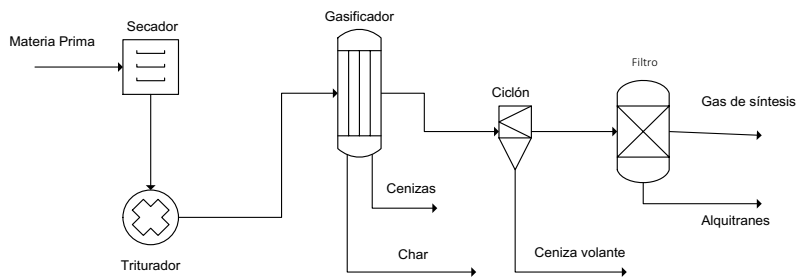
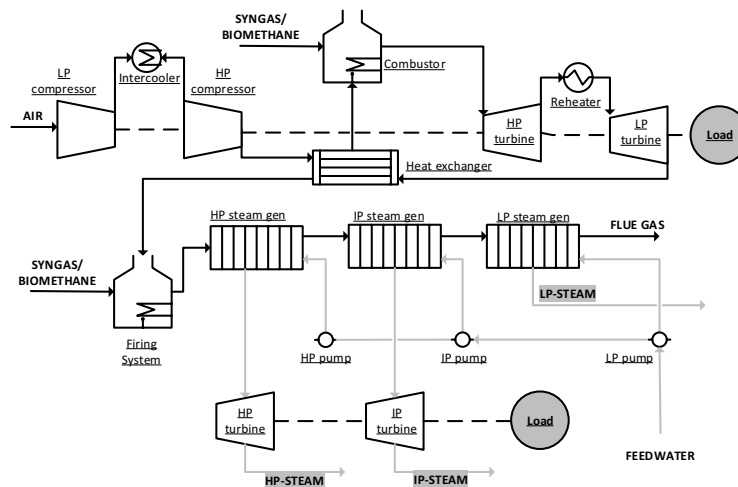


Figura 12.3 Diagrama de flujo de proceso de la producción de calor y electricidad a partir del gas de síntesis

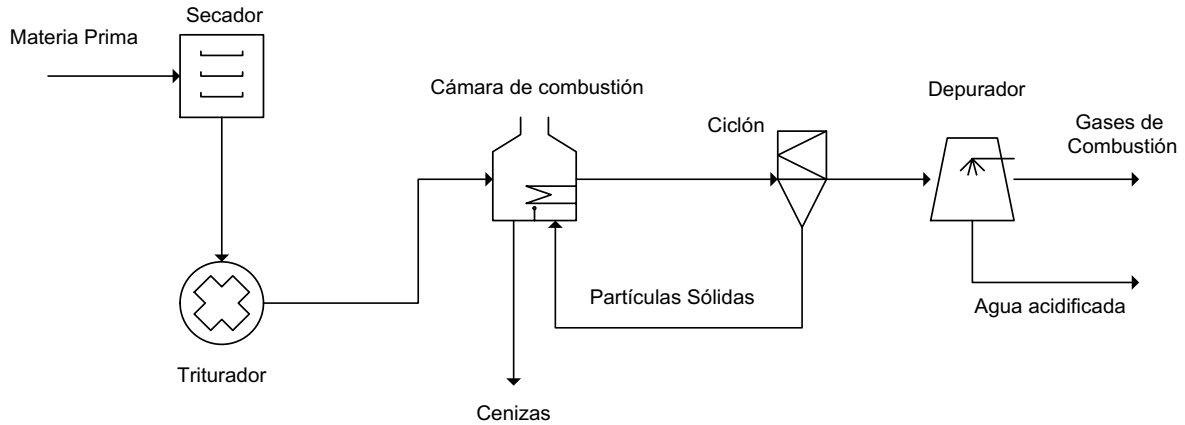


### **12.3.2. Combustión de biomasa lignocelulósica.**

La combustión es uno de los procesos de transformación termoquímica más empleados a nivel mundial para realizar la disposición de diferentes tipos de residuos así como para generar calor y electricidad. A partir de esta premisa industrial y por motivos de comparación con las simulaciones de gas de síntesis, se realizó la combustión de biomasa lignocelulósica para la producción de vapor y electricidad. El diagrama de bloques que se planteó para el proceso se presenta en la figura 12.4.

A diferencia de la gasificación, los requerimientos en cuanto al material que va a ser quemado no son tan rigurosos. Por tanto, la etapa de pre tratamiento ha sido removida del diagrama. No obstante, por motivos de eficiencia energética, el raquis de palma de aceite y el bagazo de caña de azúcar deben ser secados hasta alcanzar menos de un 20% de humedad. Así pues el diagrama de flujo de proceso posee gran similitud con el mostrado para la gasificación. En principio, este tipo de plantas termoquímicas deben generar la suficiente potencia como para abastecerse ella misma y poder distribuir parte de esa energía generada a la red eléctrica y así generar ingresos. Por tanto, la inclusión de las últimas dos etapas puede ser justificada mediante esta explicación.

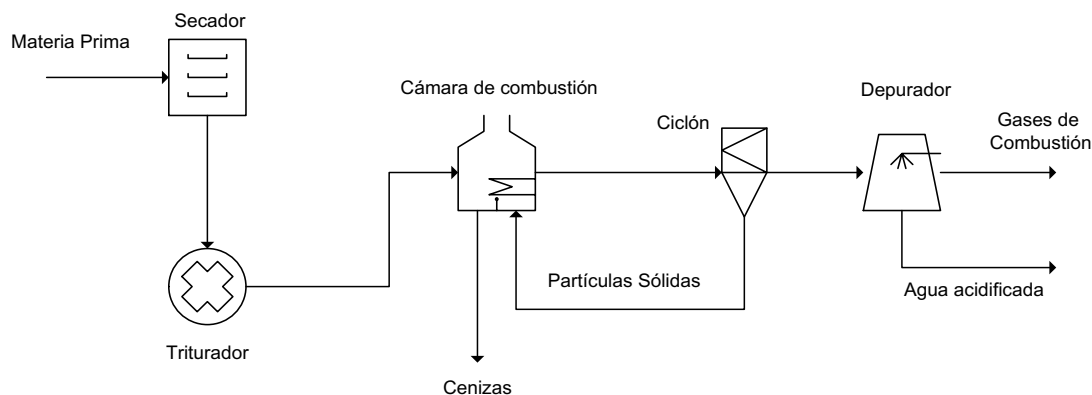
**Figura 12.4** Diagrama de bloques del proceso de combustión de biomasa lignocelulósica



La combustión de cualquier tipo de material, sea lignocelulósico o no, debe realizarse en un exceso de aire para evitar la formación de productos de combustión incompleta como el monóxido de carbono. Por tanto, las simulaciones de combustión realizadas consideran una razón de equivalencia del 1.25. Esto implica que se está alimentando un 25% más de aire que lo necesario estequiométricamente al proceso. A partir de las ecuaciones 2, 3, 4 y 5 es posible realizar el cálculo de la cantidad de aire necesario. Debido a que el sistema de generación de calor y potencia y la zona de limpieza tienen ciertas similitudes con el proceso descrito para la gasificación este no se explicara en detalle. Por tanto, a continuación se presenta el diagrama de flujo de proceso de la combustión de biomasa.



**Figura 12.5** Diagrama de flujo de proceso de la combustión de biomasa lignocelulósica



### 12.3.3. Procedimiento de simulación.

La simulación de cada uno de los escenarios planteados se realizó utilizando el software Aspen Plus v9.0. Todas las simulaciones se realizaron utilizando el modelo NRTL para describir los coeficientes de actividad de la fase líquida y la ecuación de estado de Peng - Robinson para describir los coeficientes de fugacidad de la fase vapor. Las propiedades termodinámicas de la mayor parte de compuestos que forman parte de la simulación son tomadas de las bases de datos del simulador. Sin embargo, propiedades termodinámicas relacionadas con la biomasa lignocelulosa y sus componentes (i.e. celulosa, hemicelulosa y lignina) fueron introducidas a la simulación basándose en las propiedades reportadas por el laboratorio nacional de investigación en energía (NREL) [3].

Las unidades empleadas en el software de simulación Aspen Plus comprenden en su mayoría reactores de rendimientos, reactores de equilibrio, compresores, turbinas, bombas e intercambiadores de calor. Cada uno de estos elementos fue puesto en la simulación

siguiendo los diagramas de bloques y de procesos mostrados anteriormente. Además basados en reportes de la literatura.

#### **12.3.4. Análisis económico.**

El análisis económico de los procesos planteados se realizó tomando en consideración parámetros económicos relacionados con el contexto colombiano. Así una tasa de interés del 17% y una tasa de impuesto del 25% fueron consideradas. Por otro lado, un tiempo de evaluación económica del proyecto de 10 años fue tomado en consideración [16]. Los costos de operación relacionados con el pago a mano de obra distinguida como operarios y supervisores fue de 2.56 USD/h y 5.12 USD/h, respectivamente.

Los costos variables del proceso tales como mano de obra, materias primas, entre otros fueron calculados por el simulador. Asimismo, la inversión fija de capital relacionada con la compra y adquisición de los equipos fue calculada a través del dimensionamiento de cada uno de los equipos empleados en el proceso. Por último, los datos de entrada de esta herramienta de análisis económico fueron los balances de materia y energía extraídos de la simulación. La tabla 12.8 muestra los costos asociados de las materias primas y las utilidades necesarias para el proceso.

**Tabla 12.8** Costos de los insumos empleados en la simulación de los procesos de transformación termoquímica

Material	Valor	Unidad	Referencia
Raquis de palma de aceite	19.40	USD/ton	(Tan, Jahim, Harun, Wu, & Mumtaz, 2016)
Bagazo de caña de azúcar	35.00	USD/ton	(A. Dávila, Rosenberg, & A. Cardona, 2016)
Cascarilla de arroz	5.00	USD/ton	[16]
Agua de enfriamiento	0.74	USD/m <sup>3</sup>	(Carlos Ariel Cardona, Aristizábal, & Solarte Toro, 2016)
Electricidad	0.14	USD/kWh	(Carlos Ariel Cardona et al., 2016)
Vapor de baja presión	1.57	USD/ton	(Carlos Ariel Cardona et al., 2016)
Vapor de media presión	8.18	USD/ton	(Carlos Ariel Cardona et al., 2016)
Combustible	24.58	USD/MW	(Carlos Ariel Cardona et al., 2016)

El programa empleado para realizar la evaluación económica de los procesos de conversión termoquímica es el Aspen Process Economic Analyzer v.9.0. Este programa se encarga de realizar el diseño a detalle de todos y cada uno de los equipos que son partícipes del proceso de simulación. El programa calcula todos los aspectos relacionados con el sistema eléctrico y el sistema de tuberías asociados al equipo en cuestión basado en el sobre diseño del equipo. Es por este motivo que no se realiza la inclusión de tales detalles en el diagrama de flujo de proceso del simulador.

Una vez se obtuvo la ceniza del proceso de gasificación, estas fueron empleadas como materia prima para la fabricación de concreto. Las relaciones de otros materiales necesarios

en su producción fueron tomadas con base a los datos experimentales obtenidos durante este trabajo de tesis. Así, los balances de materia de la producción de concreto empleando cenizas de gasificación y combustión fue evaluado desde el punto de vista económico.

## 12.5. Resultados de Simulación.

### 12.5.1. Resultados gasificación de cascarilla de arroz.

La gasificación de la cascarilla de arroz se realizó en el programa Aspen Plus v.9.0. Como se mencionó anteriormente se realizó la peletización de la cascarilla con almidón de arroz y agua. Seguido se realizó la gasificación de la biomasa y por último la generación de vapor y electricidad. Los resultados del balance de materia para este proceso son presentados en la tabla 12.9.

**Tabla 12.9** Balances de materia de la gasificación de cascarilla de arroz

Ítem	Entra (kg/h)	Sale (kg/h)
Agua	36829.7	0.0
Cascarilla de Arroz	8333.3	0.0
Vapor de Alta presión	0.0	9150.0
Vapor de Media Presión	0.0	7500.0
Vapor de Baja Presión	0.0	12500.0
Potencia generada	0.0	4639.96 kW
Almidón	326.8	0.0
Aire	56629.7	0.0
Char	0.0	583.8
Cenizas	0.0	1116.4
Gases Agotados	0.0	61091.2
Pérdidas de Humedad	0.0	9115.6
Alquitranes	0.0	1062.5
<b>Total</b>	<b>102119.5</b>	<b>102119.5</b>

Allí, es posible observar que se utilizó la misma relación agua – cascarilla – almidón que se empleó en la gasificación a nivel de planta piloto. Por otro lado, se puede observar una gran cantidad de aire de entrada al proceso. Sin embargo no toda esta cantidad es empleada en el proceso de gasificación. Sólo un 22.75% es empleado para tal proceso. El resto del aire alimentado es empleado en la combustión del gas de síntesis dentro de la turbina de gas para la generación de potencia.

Los rendimientos máxicos de carbón vegetal, cenizas así como el flujo de gas de síntesis generados a condiciones normales (i.e. 293 K y 1 atm) son presentados en la tabla 12.10. Los rendimientos en cuanto a la cantidad de carbón y ceniza generada son muy similares a los reportados por Lin et al (Lin, Wang, Lin, & Juch, 1998). El contenido de carbón en las cenizas puede ser estimado de un 26.9%.

**Tabla 12.10** Rendimientos máxicos y resumen de las condiciones de operación del proceso de gasificación

Ítem	Valor	Unidades
Flujo de Cascarilla peletizada	7224,3	kg/h
Rendimiento Char	8,1	%
Rendimiento Cenizas	15,5	%
Flujo de gas de síntesis	18403,8	kg/h
Flujo volumétrico gas de síntesis	17502	m <sup>3</sup> /h
Densidad del gas de síntesis	1,05	kg/m <sup>3</sup>
Flujo de aire alimentado	12879,7	kg/h
Temperatura de Gasificación	900	K
Producción de sálica amorfa	Si	

Razón de equivalencia.	0,25	
------------------------	------	--

Por otro lado, la composición del gas de síntesis obtenido se reporta en la tabla 12.11. La relación H<sub>2</sub>/CO es de 1.5, lo cual califica a este gas propicio para aplicaciones energéticas.

**Tabla 12.11** Composición del gas de síntesis obtenido en la gasificación de la cascarilla de arroz

Gas	Simulación (% mol)	Simulación (%mol, db)	Reportado Yoon et al (Yoon et al., 2012)
H2	21.2	22.87	13.6
CO	13.7	14.86	14.9
CH4	1.4	1.49	2.3
CO2	11.4	12.27	12.9
H2O	7.5	7.50	N.R
N2	44.9	48.51	N.R
<b>Total</b>	100.0	107.5	

Los datos obtenidos en la simulación realizada son comparables con los reportados por Yoon et al (Yoon et al., 2012), ya que el realiza la gasificación de cascarilla de arroz en el rango de temperaturas 600°C - 900°C. La composición de gas de síntesis reportada es la promedio obtenida a estas condiciones. Otro punto a favor, es que estos valores son obtenidos empleando aire como agente gasificante y un reactor de lecho fijo de flujo descendente acoplado con un generador de 10 kW (i.e. Es el mismo equipo que está en el instituto).

Una vez realizado la evaluación técnica del proceso se procedió a realizar la evaluación económica del proceso. En la tabla 12.12 es posible encontrar una discriminación de los precios de inversión (i.e. costos de los equipos

**Tabla 12.4** Costos fijos del proceso de gasificación de cascarilla de arroz

Aspen ID	Equipo	Costo total directo	Costo del equipo
		USD	USD
FLASH-1	Peletizador	142100	22400
Gasific-3	Gasificador	623800	277600
Cyclon-1	Removedor de partículas	92500	38500
Comp-2	Compresor	7,70E+06	7,32E+06
Heater-2	Enfriador del "syngas"	666600	345400
Tar-remo	Depurador de alquitranes	142700	19700
Comp-1	Compresor	7,70E+06	7,32E+06
Turb-1	Turbina de gas	7,12E+06	6,89E+06
Heater-3		666600	345400
Heater-4	Sistema integrado de	259100	82500
Pump-1	recuperación de calor	81000	43800
Pump-2	(HRSG)	49400	15300
Pump-3		37900	4800
<b>Total</b>		<b>25276000</b>	<b>22715000</b>

Los costos fijos del proceso se encuentran divididos entre el costo bruto del equipo y el costo completo del equipo una vez ha sido instalado con todos los servicios en planta. La

distribución de costos en el proceso así como el costo total capital del mismo se presentan en la tabla 12.12.

El costo total capital del proyecto está avalado en 34 millones de dólares (M.USD). Este valor esta en concordancia con los datos reportados para la simulación de procesos a esta escala de producción (Moncada, El-Halwagi, & Cardona, 2013). Por otro lado, los costos totales variables suman un total de 37 millones de dólares. No obstante quien posee el mayor porcentaje de estos costos es la adquisición de la materia prima ya que tiene un porcentaje del 87.81%. Por otro lado, destacan los costos de depreciación de los equipos debido al manejo de altas temperaturas y sustancias que pueden ser corrosivas.

**Tabla 12.5** Costos variables del proceso de gasificación de cascarilla de arroz

<b>Feature</b>	<b>M.USD/period</b>	<b>%</b>
Total Raw material cost	3,290E+01	87,81
Total Utilities cost	0,000E+00	0,00
Operating Labor Cost	1,274E-01	0,34
Maintenance Cost	7,650E-01	2,04
Operating Charges	3,184E-02	0,08
Plant Overhead	4,462E-01	1,19
G and A cost	4,581E-01	1,22
Depreciation	2,737E+00	7,31
<b>Total</b>	<b>3,746E+01</b>	<b>100,00</b>
<b>Total Capital Cost</b>	<b>3,42E+01</b>	<b>USD</b>

Finalmente, vale la pena destacar que en el caso de la producción de calor y potencia, el costo de las utilidades necesarias es de cero. Ya que el proceso se autoabastece en este



sentido. La tabla 12.14 presenta el resumen de la energía eléctrica generada por el proceso, sus necesidades energéticas y las ganancias que puede obtener de la venta de electricidad a la red.

**Tabla 12.6** Balance de energía eléctrica en el proceso de gasificación de biomasa

Ítem	Valor	Unidad
Electricidad consumida por el proceso	3570,43	kWh
Electricidad generada por el proceso	4770,94	kWh
Utilidades	1200,51	kWh
Costo electricidad	0,14	USD/kWh
Costo de utilidades	168,0714	USD/h
Costo de utilidades	1,3445712	M.USD/año

### 12.5.2. Resultados gasificación del raquis de palma

La estructura de la presentación de resultados para la gasificación del raquis de palma de aceite y el bagazo de caña será idéntica a la expuesta para la cascarilla de arroz. Por tanto, sólo se añaden las tablas respectivas.

**Tabla 12.7** Balances de materia de la gasificación de raquis de palma de aceite

Ítem	Entra (kg/h)	Sale (kg/h)
Agua	18999.0	0.0
Raquis de Palma	8333.3	0.0
Vapor de Alta presión	0.0	5624.5
Vapor de Media Presión	0.0	874.5
Vapor de Baja Presión	0.0	12500.0
Potencia generada	0.0	2638.25 kW

Humedad	0.0	3666.5
Aire	51250.0	0.0
Char	0.0	88.4
Cenizas	0.0	83.0
Gases Agotados	0.0	54374.3
Pérdidas de Humedad	0.0	0.0
Alquitranes	0.0	1371.1
<b>Total</b>	<b>78582.3</b>	<b>78582.3</b>

El aire utilizado para la gasificación del raquis, luego del proceso pre-tratamiento es del 14.6% del reportado en la tabla 12.15. Por otro lado, la cantidad de carbón presente en las cenizas del raquis es de 0.1%. Este dato sale como resultado de hacer los balances para el carbón generado durante el proceso. Siendo el rendimiento global de char del proceso del 1.9%. No obstante estos valores están por debajo de los reportados en la literatura. Esto puede ser debido a imprecisiones en el modelo de simulación empleado.

**Tabla 12.8** Rendimientos máxicos y resumen de las condiciones de operación del proceso de gasificación

Ítem	Valor	Unidades
Flujo de raquis de palma	4666.8	kg/h
Rendimiento Char	1.9	%
Rendimiento Cenizas	1.8	%
Flujo de gas de síntesis	11047.5	kg/h
Flujo volumétrico gas de síntesis	9769.3	m <sup>3</sup> /h
Densidad del gas de síntesis	1.13	kg/m <sup>3</sup>

Flujo de aire alimentado	7500	kg/h
Temperatura de Gasificación	973	K
Producción de sílice amorfa	No	
Razón de equivalencia	0.25	

La composición del gas de síntesis obtenido por simulación y el reportado por la literatura se muestra a continuación.

**Tabla 12.9** Composición del gas de síntesis obtenido en la gasificación del raquis de palma de aceite

Gas	Simulación (% mol)	Simulación (%mol, db)	Reportado Atnaw (S.A. Sulaiman1*, S. Balamohan2, M.N.Z. Moni1, 2015)
H2	11.4	12.09	9.6
CO	25.5	26.93	25.3
CH4	1.0	1.10	1.2
CO2	8.7	9.21	8.2
H2O	5.5	5.48	N.R
N2	47.9	50.66	N.R
<b>Total</b>	100.0	105.5	

Los datos obtenidos en la simulación realizada son comparables con los reportados por Atnaw et al (S.A. Sulaiman1\*, S. Balamohan2, M.N.Z. Moni1, 2015), ya que el realiza la gasificación de raquis de palma en el rango de temperaturas 700 - 1200°C. La composición de gas de síntesis reportada es la promedio obtenida a estas condiciones. Otro punto a favor, es que estos valores son obtenidos empleando aire como agente gasificante y un

reactor de lecho fijo de flujo descendente acoplado con un generador de 10 kW (i.e. Es el mismo equipo que está en el instituto).

Los resultados de la evaluación económica se presentan a continuación.

**Tabla 12.10** Costos fijos del proceso de gasificación de raquis de palma de aceite

Aspen ID	Equipo	Costo total directo USD	Costo del equipo USD
Dryer	Secador	929300	730800
Crush-1	Molino	6,18E+06	5,49E+06
Screen-1	Tamiz	25400	17600
Crush-2	Molino	1,57E+06	1,39E+06
Gasific-3	Gasificador	666600	345400
Cyclon-1	Ciclón	78900	31100
Comp-2	Compresor	7,70E+06	7,32E+06
Heater-2	Enfriador del "syngas"	666600	345400
Tar-remo	Depurador de alquitranes	126800	18400
Comp-1	Compresor	7,70E+06	7,32E+06
Turb-1	Turbina de gas	5,42E+06	5,24E+06
Heater-3	Sistema integrado de recuperación de calor (HRSG)	666600	345400
Heater-4		236300	60400
Pump-1		78700	43600
Pump-2		43400	15000
Pump-3		37900	4800
<b>Total HRSG</b>		1062900	
<b>Total</b>		32122700	28695600

**Tabla 12.11** Costos variables del proceso de gasificación de raquis de palma

<b>Feature</b>	<b>M.USD/period</b>	<b>%</b>
Total Raw material cost	1,332E+00	19.51
Total Utilities cost	0,000E+00	0.00
Operating Labor Cost	1,638E-01	2.40
Maintenance Cost	7,920E-01	11.60
Operating Charges	4,096E-02	0.60
Plant Overhead	4,779E-01	7.00
G and A cost	5,287E-01	7.75
Depreciation	3,490E+00	51.14
<b>Total</b>	<b>6,826E+00</b>	<b>100.00</b>
<b>Total Capital Cost</b>	<b>4,36E+01</b>	<b>USD</b>

El costo total capital del proyecto está avalado en 43 millones de dólares (M.USD). Este valor esta en concordancia con los datos reportados para la simulación de procesos a esta escala de producción (Moncada et al., 2013). Por otro lado, los costos totales variables suman un total de 68 millones de dólares. No obstante quien posee el mayor porcentaje de estos costos es la depreciación de los equipos con un 51.14%. Lo anterior es debido al uso de molinos, secadores y tamices en el acondicionamiento de la materia prima, además, las altas temperaturas de gasificación que favorecen la producción de alquitranes. Por lo cual los costos de mantenimiento también destaca con 11.6%.

Finalmente, vale la pena destacar que en el caso de la producción de calor y potencia, el costo de las utilidades necesarias es de cero. Ya que el proceso se autoabastece en este sentido. La tabla 12.20 presenta el resumen de la energía eléctrica generada por el proceso,

sus necesidades energéticas y las ganancias que puede obtener de la venta de electricidad a la red.

**Tabla 12.20** Balance de energía eléctrica en el proceso de gasificación de biomasa

Ítem	Valor	Unidad
Electricidad consumida por el proceso	3574.31	kWh
Electricidad generada por el proceso	5018.12	kWh
Utilidades	1443.81	kWh
Costo electricidad	0.14	USD/kWh
Costo de utilidades	202.1334	USD/h
Costo de utilidades	1.62	M.USD/año

### 12.5.3. Resultados gasificación del bagazo de caña de azúcar.

**Tabla 12.21** Balances de materia de la gasificación del bagazo de caña de azúcar

Ítem	Entra (kg/h)	Sale (kg/h)
Agua	150236.0	0.0
Bagazo de Caña	8333.3	0.0
Vapor de Alta presión	0.0	2633.5
Vapor de Media Presión	0.0	0.0
Vapor de Baja Presión	0.0	9250.0
Potencia generada	0.0	601.12 kW
Almidón	326.8	0.0
Aire	47616.0	0.0
Char	0.0	80.0
Cenizas	0.0	89.7

Gases Agotados	0.0	48687.5
Pérdidas de Humedad	0.0	144769.0
Alquitranes	0.0	1002.4
Total	206512.1	206512.1

El aire utilizado para la gasificación del raquis, luego del proceso pre-tratamiento es del 8.11% del reportado en la tabla 12.21. Por otro lado, la cantidad de carbón presente en las cenizas del bagazo de caña es igualmente del 0.1%. Este resultado sale como consecuencia de hacer los balances para el carbón generado durante el proceso. Siendo el rendimiento global de char del proceso del 3.6% No obstante estos valores están por debajo de los reportados en la literatura. Esto puede ser debido a imprecisiones en el modelo de simulación empleado.

**Tabla 12.12** Rendimientos máxicos y resumen de las condiciones de operación del proceso de gasificación

Ítem	Valor	Unidades
Flujo de Bagazo peletizado	2243.6	kg/h
Rendimiento Char	3.6	%
Rendimiento Cenizas	4.0	%
Flujo de gas de síntesis	5127.25	kg/h
Flujo volumétrico gas de síntesis	4586.59	m <sup>3</sup> /h
Densidad del gas de síntesis	1.12	kg/m <sup>3</sup>
Flujo de aire alimentado	3866	kg/h
Temperatura de Gasificación	973	K
Producción de sílice amorfa	No	

Razón de equivalencia	0.25
-----------------------	------

**Tabla 12.23** Composición del gas de síntesis obtenido en la gasificación del bagazo de caña

Gas	Simulación (% mol)	Simulación (%mol, db)	Reportado Akay (Akay & Jordan, 2011)
H2	12.6	13.3	12.18
CO	19.6	20.7	17.2
CH4	0.9	1.0	3.42
CO2	8.9	9.4	15.8
H2O	5.2	5.2	N.R
N2	52.7	55.6	N.R
<b>Total</b>	100.0	105.2	

Los resultados de la evaluación económica se presentan a continuación.

**Tabla 12.13** Costos fijos del proceso de gasificación del bagazo de caña de azúcar

Aspen ID	Equipo	Costo total directo USD	Costo del equipo USD
FLASH-1	Peletizador	392000	140500
Gasific-3	Gasificador	450200	142300
Cyclon-1	Removedor de partículas	44400	14500
Comp-2	Compresor	7,70E+06	7,32E+06
Heater-2	Enfriador del "syngas"	666600	345400
Tar-remo	Depurador de alquitranes	126800	18400
Comp-1	Compresor	7,70E+06	7,32E+06
Turb-1	Turbina de gas	2,37E+06	2,22E+06



Heater-4	Sistema integrado de recuperación de calor (HRSG)	211500	82600
Pump-1		78100	43100
Pump-2		37600	4600
Crusher-1	Molino	80900	39500
Screen-1	Tamiz	25400	17600
<b>Total HRSG</b>		327200	
<b>Total</b>		19875100	17703900

*Tabla 12.14 Costos variables del proceso de gasificación de bagazo*

Feature	M.USD/period	%
Total Raw material cost	2,450E+01	85.39
Total Utilities cost	0,000E+00	0.00
Operating Labor Cost	1,638E-01	0.57
Maintenance Cost	5,080E-01	1.77
Operating Charges	4,096E-02	0.14
Plant Overhead	3,359E-01	1.17
G and A cost	7,046E-01	2.46
Depreciation	2,440E+00	8.50
<b>Total</b>	<b>2,869E+01</b>	<b>100.00</b>
<b>Total Capital Cost</b>	<b>3,05E+01</b>	<b>M.USD</b>

El costo total capital del proyecto está avalado en 30 millones de dólares (M.USD). Este valor esta en concordancia con los datos reportados para la simulación de procesos a esta escala de producción (Moncada et al., 2013). Por otro lado, los costos totales variables suman un total de 29 millones de dólares. No obstante quien posee el mayor porcentaje de

estos costos son atribuidos a la materia prima con un 85.39%. Por otro lado los costos más representativos seguido de la materia prima son los costos de depreciación con un 8.5%.

Finalmente, vale la pena destacar que en el caso de la producción de calor y potencia, el costo de las utilidades necesarias es de cero. Ya que el proceso se autoabastece en este sentido. La tabla 26 presenta el resumen de la energía eléctrica generada por el proceso, sus necesidades energéticas y las ganancias que puede obtener de la venta de electricidad a la red.

**Tabla 12.15** Balance de energía eléctrica en el proceso de gasificación de biomasa

Ítem	Valor	Unidad
Electricidad consumida por el proceso	4966.5	kWh
Electricidad generada por el proceso	9255.66	kWh
Utilidades	4289.16	kWh
Costo electricidad	0.14	USD/kWh
Costo de utilidades	600.48	USD/h
Costo de utilidades	4.80	M.USD/año

#### 12.5.4. Resultados combustión de cascarilla de arroz.

La combustión de cascarilla de arroz fue evaluada en Aspen Plus. Al igual que con los procesos de gasificación, se muestra tanto los resultados técnicos como económicos.

Las simplificaciones en el proceso de pre-tratamiento en cuanto al tamaño de partícula reflejan que la combustión es un proceso mucho menos exigente que la gasificación. Esto se verá reflejado en los costos de inversión de capital en donde una disminución en los gastos relacionados con la adquisición de equipos se hará evidente. Por otro lado, la

combustión de la cascarilla de arroz se simuló a 600°C y 8 bares para asegurar la formación de sílice con estructura amorfa. No obstante, estas condiciones de operación disminuyen fuertemente la cantidad de energía generada por el proceso. A continuación se muestran cada uno de los resultados mencionados brevemente.

**Tabla 12.16** Balances de materia de la combustión de la cascarilla de arroz

Ítem	Entra (kg/h)	Sale (kg/h)
Agua	4070.8	0,0
Cascarilla de Arroz	8333.3	0,0
Vapor de Baja Presión	0.0	4070.8
Potencia generada	0.0	2524.31 kW
Aire	74285.0	0.0
Cenizas	0.0	815.8
Gases Agotados	0.0	81802.5
<b>Total</b>	<b>86689.1</b>	<b>86689.1</b>

**Tabla 12.17** Resumen de las condiciones de operación del proceso de combustión

Ítem	Valor	Unidad
Flujo de Cascarilla de Arroz	8333.3	kg/h
Rendimiento Char	N.R	%
Rendimiento Cenizas	11.0	%
Flujo de gas exhausto	81802.5	kg/h
Flujo volumétrico gas exhausto	73531.2	m <sup>3</sup> /h
Densidad del gas exhausto	1.11	kg/m <sup>3</sup>
Flujo de aire alimentado	74285.0	kg/h

Temperatura de Combustión	873	K
Producción de sílice amorfa	Si	
Razón de equivalencia	1.25	

**Tabla 12.18** Costos fijos del proceso de combustión de la cascarilla de arroz

Aspen ID	Equipo	Costo total directo USD	Costo del equipo USD
FLASH-1	Condensador	127900	19500
Heater-2	Boiler	666600	345400
Comp-1	Compresor	127900	19500
Turb-1	Turbina de gas	5,52E+06	5,33E+06
Pump-1	Bomba centrífuga	43700	5000
Cyclone-1	Separador de partículas	52100	19400
<b>Total</b>		6536800	5737700

**Tabla 12.30** Costos variables del proceso de combustión de cascarilla de arroz

Feature	M.USD/period	%
Total Raw material cost	3,574E-01	7,57
Total Utilities cost	0,000E+00	0,00
Operating Labor Cost	1,229E-01	2,60
Maintenance Cost	7,180E-01	15,21
Operating Charges	3,072E-02	0,65
Plant Overhead	4,204E-01	8,91
G and A cost	6,415E-01	13,59
Depreciation	2,430E+00	51,48

<b>Total</b>	4,721E+00	100,00
<b>Total Capital Cost</b>	3,04E+01	USD

**Tabla 12.31** Balance de energía eléctrica en el proceso de combustión de cascarilla de arroz

<b>Ítem</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>
Electricidad consumida por el proceso	5607,75	kWh
Electricidad generada por el proceso	6433,80	kWh
Utilidades	826,05	kWh
Costo electricidad	0,14	USD/kWh
Costo de utilidades	115,647	USD/h
Costo de utilidades	0,925	M.USD/año

Las tablas anteriores muestran un análogo a la información mostrada para la gasificación de este material. Es posible apreciar como el costo total capital del proyecto es menor en la combustión que en la gasificación. Lo anterior es debido principalmente a la cantidad de equipos que intervienen en el proceso. Por otro lado, se observa que la depreciación de los equipos juega un papel muy importante en el análisis económico de este proceso. Finalmente, las ganancias económicas por la producción de energía eléctrica en la combustión, aunque son positivas, son muy bajas en comparación con las obtenidas en la gasificación.

### 12.5.5. Resultados combustión del raquis de palma de aceite.

Los resultados de la combustión del raquis de palma de aceite se muestran a continuación.

**Tabla 12.19** Balances de materia de la combustión del raquis de palma de aceite

Ítem	Entra (kg/h)	Sale (kg/h)
Agua	40702.9	0.0
Raquis de Palma	8333.3	0.0
Vapor de Baja Presión	0.0	40702.9
Potencia generada	0.0	18144.18 kW
Aire	371425	0.0
Cenizas	0.0	149.3
Gases Agotados	0.0	379609.1
Pérdidas de Humedad	0.0	0.0
Alquitranes	0.0	0.0
<b>Total</b>	<b>420461.2</b>	<b>420461.2</b>

**Tabla 12.20** Resumen de las condiciones de operación del proceso de combustión

Ítem	Valor	Unidades
Flujo de Raquis de palma	8333,3	kg/h
Rendimiento Char	N.R	%
Rendimiento Cenizas	2,0	%
Flujo de gas exhausto	379609,1	kg/h
Flujo volumétrico gas exhausto	309674	m3/h
Densidad del gas exhausto	1,23	kg/m3
Flujo de aire alimentado	371425,0	kg/h

Temperatura de Combustión	1073	K
Producción de sílice amorfa	No	
Relación de equivalencia	1,25	

**Tabla 12.21** Costos fijos del proceso de combustión del raquis de palma de aceite

Aspen ID	Equipo	Costo total directo USD	Costo del equipo USD
FLASH-1	Condensador	148100	25300
Heater-2	Boiler	666600	345400
Comp-1	Compresor	5,15E+07	5,00E+07
Turb-1	Turbina de gas	2,01E+07	1,94E+07
Pump-1	Bomba centrífuga	54000	8600
Cyclone-1	Separador de partículas	132200	38500
<b>Total</b>		<b>72590200</b>	<b>69797500</b>

**Tabla 12.22** Costos variables del proceso de combustión del raquis de palma de aceite

Feature	M.USD/period	%
Total Raw material cost	1,534E+00	8,27
Total Utilities cost	0,000E+00	0,00
Operating Labor Cost	1,229E-01	0,66
Maintenance Cost	3,000E+00	16,17
Operating Charges	3,072E-02	0,17
Plant Overhead	1,561E+00	8,42
G and A cost	3,021E+00	16,29
Depreciation	9,281E+00	50,03

<b>Total</b>	1,855E+01	100,00
<b>Total Capital Cost</b>	1,16E+02	USD

**Tabla 12.23** Balance de energía eléctrica en el proceso de combustión del raquis de palma de aceite

Ítem	Valor	Unidad
Electricidad consumida por el proceso	28029,78	kWh
Electricidad generada por el proceso	28140,68	kWh
Utilidades	110,904	kWh
Costo electricidad	0,14	USD/kWh
Costo de utilidades	15,52656	USD/h
Costo de utilidades	0,12	M.USD/año

#### 12.5.6. Resultados combustión del bagazo de caña de azúcar.

**Tabla 12.24** Balances de materia de la combustión del bagazo de caña

Ítem	Entra (kg/h)	Sale (kg/h)
Agua	28532,0	0,0
Bagazo de caña	8333,3	0,0
Vapor de Baja Presión	0,0	28532,0
Potencia generada	0,0	18144,18 kW
Aire	19330,0	0,0
Cenizas	0,0	2621,7
Gases Agotados	0,0	25041,6
<b>Total</b>	<b>56195,3</b>	<b>56195,3</b>



**Tabla 12.25** Resumen de las condiciones de operación del proceso de combustión

Ítem	Valor	Unidades
Flujo de Raquis de palma	8333,3	kg/h
Rendimiento Char	N.R	%
Rendimiento Cenizas	5.4	%
Flujo de gas exhausto	25041,6	kg/h
Flujo volumétrico gas exhausto	15859,3	m3/h
Densidad del gas exhausto	1,58	kg/m3
Flujo de aire alimentado	19330,0	kg/h
Temperatura de Combustión	1073	K
Producción de sílice amorfa	No	
Relación de equivalencia	1,25	

**Tabla 12.26** Costos fijos del proceso de combustión del bagazo de caña

Aspen ID	Equipo	Costo total directo USD	Costo del equipo USD
FLASH-1	Condensador	147900	27000
Heater-2	Boiler	666600	345400
Comp-1	Compresor	2,98E+06	2,76E+06
Turb-1	Turbina de gas	1,81E+06	1,69E+06
Pump-1	Bomba centrífuga	52700	7600
Cyclone-1	Separador de partículas	27600	9600
<b>Total</b>		<b>5690500</b>	<b>4837600</b>

**Tabla 12.40** Costos variables del proceso de combustión del bagazo de caña

<b>Feature</b>	<b>M.USD/period</b>	<b>%</b>
Total Raw material cost	2,502E+00	41,06
Total Utilities cost	0,000E+00	0,00
Operating Labor Cost	9,200E-01	15,10
Maintenance Cost	2,420E-01	3,97
Operating Charges	2,300E-01	3,77
Plant Overhead	5,810E-01	9,53
G and A cost	4,342E-01	7,12
Depreciation	1,185E+00	19,45
<b>Total</b>	<b>6,095E+00</b>	<b>100,00</b>
<b>Total Capital Cost</b>	<b>1,48E+01</b>	<b>USD</b>

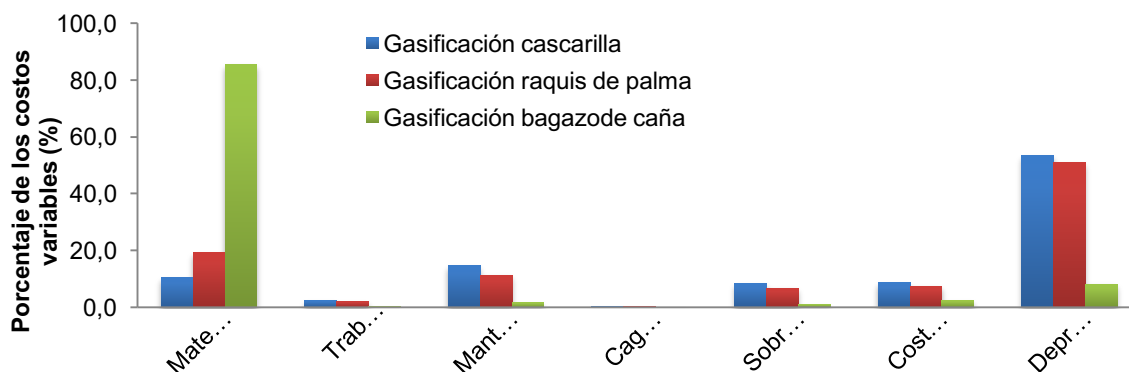
**Tabla 12.41** Balance de energía eléctrica en el proceso de combustión del raquis de palma de aceite

<b>Ítem</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>
Electricidad consumida por el proceso	1615,65	kWh
Electricidad generada por el proceso	1894,23	kWh
Utilidades	278,58	kWh
Costo electricidad	0,14	USD/kWh
Costo de utilidades	39,0	USD/h
Costo de utilidades	0,31	M.USD/period

## 12.7 Costo global de la ceniza

Antes de conceptualizar el costo global de la ceniza, a continuación se presenta una discusión acerca de los resultados obtenidos de la simulación de la gasificación de cascarilla de arroz, bagazo de caña y raquis de palma de aceite.

*Figura 12.17 Costos variables de los procesos de gasificación*



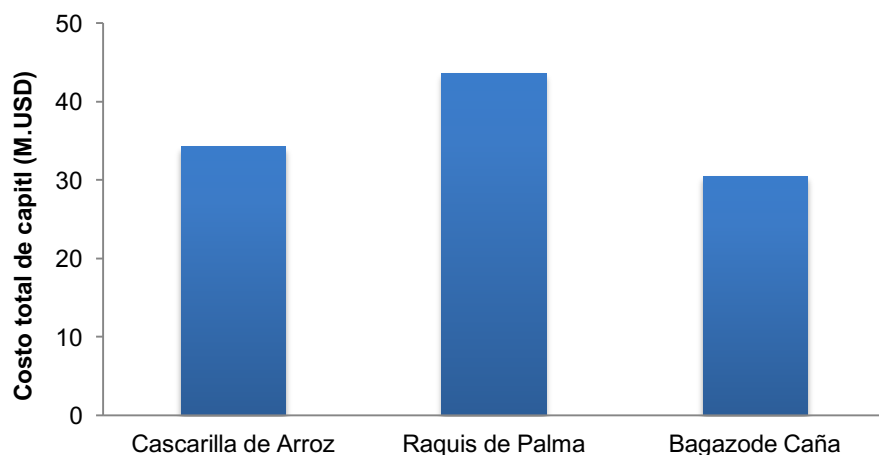
El impacto porcentual de cada uno de los ítems relacionados con la producción de energía eléctrica a partir de la gasificación de los residuos que son objeto de estudio se muestra en la figura 12.17. La gasificación de bagazo de caña es el proceso que se ve más altamente influenciado por los costos de adquisición de materias primas. Por otro lado, la gasificación de cascarilla de arroz y raquis de palma no tanto. Lo anterior se debe principalmente a la diferencia existente entre los costos de las materias primas siendo el costo del bagazo de caña de azúcar siete (7) veces mayor que el costo de la cascarilla de arroz (i.e. 35 USD/ton y 5 USD/ton, respectivamente). La alta influencia de la adquisición de las materias primas en un proceso pueden hacer el proceso altamente dependiente de las condiciones de mercado y afectar seriamente los costos de producción de los bienes o servicios que se generen en la planta. Así en el caso específico del bagazo de caña, la generación de energía

eléctrica y su precio se puede ver muy influenciada por el costo de adquisición de la materia prima. Todo esto redundará en un precio final de las cenizas.

Los impactos porcentuales referidos a la depreciación de los equipos en los procesos de gasificación de la cascarilla de arroz y el raquis de palma son altos respecto al resto de ítems considerados. Tal comportamiento se debe en principio a que los costos relacionados con los equipos empleados en la planta son más altos que los costos relacionados con la materia prima. No obstante, tales impactos porcentuales no son comparables desde el punto de vista del número de equipos pues en ese caso sería la cascarilla de arroz quien posee la mayor cantidad de equipos y no es así. Lo cierto es que la gasificación del raquis de palma de aceite es un proceso más exigente, en cuanto a equipamiento se refiere, que la cascarilla de arroz y el bagazo de caña. Pese a que estos últimos poseen una etapa de densificación (i.e. peletización), no poseen una unidad de secado por convección, una cortadora y un molino de cuchillas, los cuales, son los causantes de opacar el impacto porcentual que poseen las materias primas en el proceso de gasificación del raquis de palma de aceite. Por último cabe destacar que el factor mencionado anteriormente afecta tanto al mantenimiento de los equipos como a los costos asociados al sobrediseño de la planta.

Los costos totales de capital asociados con la gasificación de cada uno de los procesos anteriormente nombrados se muestran en la figura 12.18.

*Figura 12.18 Costos totales de capital de los procesos de gasificación*



A partir de la comparación realizada en la figura anterior y tomando en consideración lo descrito en relación con los impactos porcentuales del raquis de palma de aceite es posible concebir que este proceso sea quien tiene los mayores costos totales de capital. No obstante, el proyecto que toma en consideración el uso del bagazo de caña de azúcar para generar electricidad a partir de su gasificación resulta ser el más económico de los tres. Tal comportamiento puede ser atribuido a que los equipos empleados en este proceso, pesen a ser los mismos empleados en los otros dos proyectos, estos procesan una menor cantidad de materia prima que los demás. Lo anterior es debido a que las simulaciones se realizaron en base húmeda, es decir, tomando en consideración la materia prima tal y como es generada. Así, la cascaquilla de arroz, al poseer un mayor contenido de sólidos totales que las otras dos materias primas, requiere de equipos que sean mucho más grandes para su procesamiento y por tanto los costos totales de capital se deben incrementar. Por otro lado, vale la pena destacar que los análisis económicos realizados por el simulador Aspen Plus pueden llegar a tener un alto grado de incertidumbre asociado principalmente al cálculo de los costos de

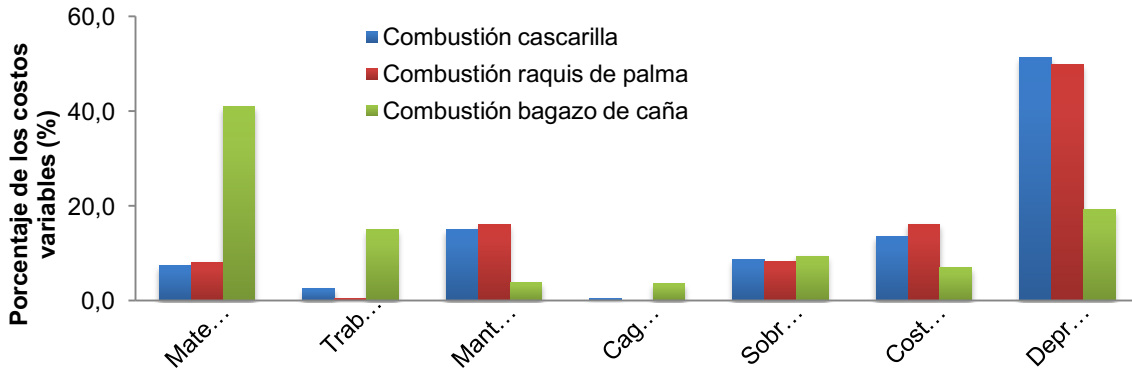
294

inversión de los equipos, ya que la complejidad en el análisis de diferentes unidades de proceso es muy elevada.

Finalmente, las ganancias relacionadas con las ventas de energía eléctrica en las plantas de gasificación de la cascarilla de arroz, el raquis de palma de aceite y el bagazo de caña son 1.4 M.USD/año, 1.6 M.USD/año y 4.8 M.USD/año, respectivamente. Las diferencias existentes entre las condiciones de proceso a las que se realiza la producción del gas de síntesis en cada uno de los proyectos es la principal razón por la cual se dan grandes diferencias en términos de las ganancias generadas por la venta de energía eléctrica. El proyecto que emplea el bagazo de caña de azúcar es quien mayores ganancias aporta, de allí que sea el más empleado en sistemas de cogeneración actualmente, debido a que es la materia prima que posee el poder calorífico más alto.

Para la combustión de cascarilla de arroz, bagazo de caña y raquis de palma de aceite los resultados son diferentes.

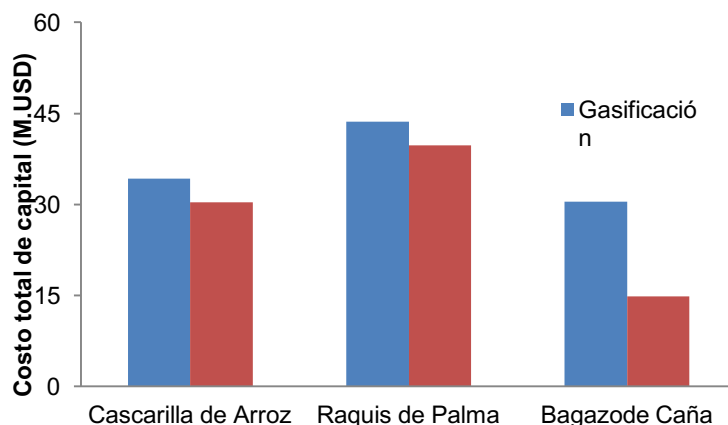
*Figura 12.19 Costos variables de los procesos de combustión*



El impacto porcentual que tiene cada uno de los ítems enmarcados en la figura 12.19 se muestra para la combustión de la cascarilla de arroz, el raquis de palma de aceite y el bagazo de caña de azúcar. Los resultados de esta figura son muy similares a los mostrados en la figura 12.17 debido en esencia a las mismas diferencias explicadas anteriormente. No obstante, una diferencia en cuanto a los costos de mantenimiento se ha suscitado en estos procesos y ha adquirido un impacto porcentual considerable. Lo anterior puede ser atribuido a las condiciones de operación en las cuales se lleva a cabo el proceso de combustión en término de presión y temperatura. La presión en el reactor de combustión es de 8 bares, por lo cual es necesario suministrar aire a presión y los sólidos a través de un sistema neumático de transporte. Considerando esto, es razonable pensar en el cuidado de estos equipos encargados de alimentar el reactor de combustión puesto que problemas de diferente índole pueden surgir. Por otro lado, la gasificación de todos los materiales no cuenta con unos costos de mantenimiento tan altos dado que la gasificación se realiza a presión atmosférica y la materia prima puede ser alimentada a través de un sistema mecánico sin mayores esfuerzos.

Los costos totales de capital asociados con la combustión de cada una de las materias primas bajo estudio y su comparación con los costos totales de producción de la gasificación de estos materiales se muestran en la figura 12.20.

*Figura 12.20 Costos totales de capital de los procesos de combustión y gasificación*



La comparación de los costos totales de producción de los procesos de gasificación y combustión muestra que el proceso de combustión resulta ser más económico que los procesos de gasificación. Esto se debe a que en la gasificación de biomasa, una etapa de acondicionamiento del gas de síntesis es necesaria para hacer posible su uso en motores de combustión interna. Tal etapa de acondicionamiento consiste principalmente en la remoción de alquitranes y algunos compuestos nitrogenados y azufrados que si pasasen al sistema de combustión acortarían el tiempo de vida útil del generador de electricidad (i.e. turbina de gas) que se está empleando. En términos generales, la combustión de biomasa es un proceso que resulta económico pero que debe tener grandes controles desde el punto de vista ambiental para evitar las emisiones de material particulado y otros gases contaminantes. Mientras que, en el caso de la gasificación, el control de emisiones es un



poco menos riguroso debido a que la combustión del gas de síntesis normalmente posee concentraciones de gases como el dióxido de carbono en menor proporción que los que se obtienen en la combustión directa de la biomasa, sin mencionar la formación de otros productos indeseados como dioxinas y furanos que pueden resultar de la combustión.

Las ganancias obtenidas por la venta de energía eléctrica en derivada de la combustión de la cascarilla de arroz, el raquis de palma de aceite y el bagazo de caña son 0.31 M USD/año, 0.12 M USD/año y 0.98 M USD/año. Por tanto es posible observar que el bagazo de caña resulta ser la materia prima más apta para la combustión y generación de energía eléctrica. No obstante, la generación de energía eléctrica a través de la gasificación de biomasa es mucho mayor que la que se genera por combustión debido a que en este proceso se tiene una etapa de post-combustión que incrementa el flujo y la temperatura de los gases para ser llevados a una turbina de gas y posterior sistema de recuperación de calor.

De esta manera para costear la ceniza se escogerá la gasificación por ser más eficiente en la generación de energía. Si se generaliza una planta con la composición promedio de las 3 materias primas escogidas para un tiempo de vida útil del proyecto de 10 años, los costos de producción de este esquema de biorefinería es en promedio de 25.3 millones de dólares por año. Al analizar la contribución de cada uno de los productos en el costo total de producción se puede evidenciar la gran influencia que el gas de síntesis tiene en este costo de producción debido a que es el vector másico del proceso (alta cantidad de masa procesada por tiempo). Por el contrario, el hidrógeno y las cenizas tienen la más baja contribución al costo total de producción. Sin embargo, este escenario se puede ver

modificado si se considera el alto valor agregado que tiene el hidrógeno como principal vector energético de la biorefinería. Cuando se considera un factor de contribución económico, este escenario se ve completamente contrastado por las altas ganancias que se podrían generar de la venta de hidrógeno en este esquema a diferencia de los demás productos; convirtiendo al hidrógeno en el vector económico de este proceso.

Si se considera una contribución másica y se analiza la tabla 12.10 y 12.13 para cascarilla de arroz como el caso máximo de rendimiento de ceniza cercano al 15.5% (como máximo en base seca en esta tesis se encontraron entre 1,8 y 15.5% dependiendo del material) se tendría un valor asignado de costos de producción en el peor escenario de 0,23 dólares por kg (se tiene la producción de 18.400 kg de gas de síntesis, 570 kg/h de alquitranes y 1100 kg/h de cenizas y un año productivo se considera a 8000 horas con los costos totales de producción por año de 37 millones de dólares por 160.540.000 kg/año de unidad generalizada de producto). Estos cálculos también se hicieron para raquis con 0.68 dolares por kg de bagazo y de 0,04 dolares por kg de ceniza de raquis.

### **12.8 Costos de concreto y mortero adicionado con cenizas y fibras**

A continuación se indican los costos de producción en planta de 1 m<sup>3</sup> de estos materiales

Se reportan los costos de concreto para tres relaciones Agua/Cemento. Se indica que se debe tener en cuenta que una vez se introduzca la ceniza, se deberá hablar de relación Agua/Material cementante.

**Tabla 12.46** *Proporciones de adición de cemento al agua para morteros*

PROPORCIONES FINALES PARA 1 METRO CÚBICO DE CONCRETO				COSTOS POR METRO CUBICO		
Relación A/C	0,4	0,45	0,5	0,4	0,45	0,5
Agua (Kg)	108,339	106,230	104,542	415	407	400
Cemento (Kg)	400,0	355,6	320,0	180.004	160.004	144.004
AG (Kg)	1362,480	1362,480	1362,480	33.396	33.396	33.396
AF (Kg)	560,732	601,110	633,413	12.630	13.539	14.267
Aditivo (Kg)	4,000	3,556	3,200	29.287	26.033	23.430
<b>Valor de materiales para producir 1 metro cúbico (\$)</b>				<b>255.732</b>	<b>233.379</b>	<b>215.496</b>
<b>Costo de equipos+energía+mano de obra= Costo de mezcla/metro cúbico*75% vr. materiales</b>				<b>191.799</b>	<b>175.034</b>	<b>161.622</b>
<b>VALOR FINAL ESTIMADO DE 1 METRO CÚBICO DE CONCRETO (\$)</b>				<b>447.531</b>	<b>408.413</b>	<b>377.118</b>

De la tabla anterior se deduce que si se adicionan por ejemplo 10% de ceniza de cáscarilla de arroz con un costo de 0.23 dólares por kg o sea 600 \$COP (pesos) el costo del mortero será más caro al igual que en el caso de ceniza del bagazo. Pero en el caso de adicionar ceniza de raquis de palma, con un costo de 0.04 dólares por kg o sea 118 \$COP se logra un mortero más barato.

**Tabla 12.47** *Proporciones de mortero adicionado con ceniza*

<b>CANTIDADES DE CEMENTO Y CENIZA (KG/M3) PARA RELACIÓN A/mC=0,4</b>			
Contenido de cemento (%)	Cantidad de cemento por metro cúbico de concreto (Kg/m3)	Contenido de ceniza de reemplazo (%)	Cantidad de ceniza de reemplazo por metro cúbico de concreto (Kg/m3)
100	400	0	0
80	320	20	80
70	280	30	120
60	240	40	160
50	200	50	200
40	160	60	240
30	120	70	280
20	80	80	320
15	60	85	340

<b>CANTIDADES DE CEMENTO Y CENIZA (KG/M3) PARA RELACIÓN A/mC=0,45</b>			
Contenido de cemento (%)	Cantidad de cemento por metro cúbico de concreto (Kg/m3)	Contenido de ceniza de reemplazo (%)	Cantidad de ceniza de reemplazo por metro cúbico de concreto (Kg/m3)
100	355,6	0	0,0
80	284,5	20	71,1
70	248,9	30	106,7
60	213,4	40	142,2
50	177,8	50	177,8
40	142,2	60	213,4
30	106,7	70	248,9
20	71,1	80	284,5
15	53,3	85	302,3

<b>CANTIDADES DE CEMENTO Y CENIZA (KG/M3) PARA RELACIÓN A/mC=0,5</b>			
Contenido de cemento (%)	Cantidad de cemento por metro cúbico de concreto (Kg/m3)	Contenido de ceniza de reemplazo (%)	Cantidad de ceniza de reemplazo por metro cúbico de concreto (Kg/m3)
100	320,0	0	0,0
80	256,0	20	64,0
70	224,0	30	96,0
60	192,0	40	128,0
50	160,0	50	160,0
40	128,0	60	192,0
30	96,0	70	224,0
20	64,0	80	256,0
15	48,0	85	272,0

## 12.8 Costos de mortero adicionado con fibras

En el siguiente cuadro se reportan los costos del mortero considerando una relación A/C= 0,35, pero con la inclusión en peso de fibras al 0,5%, 0,75% y 1% y los costos calculados anteriormente en la sección económica del presente capítulo

**Tabla 12.48** Costos del mortero considerando una relación A/C= 0,35

CANTIDAD PARA 1 m3 DE MORTERO , A/C=0,35				COSTOS POR METRO CÚBICO (\$)		
Material	CON 1 % DE FIBRA	CON 0,75 % DE FIBRA	CON 0,5 % DE FIBRA	CON 1 % DE FIBRA	CON 0,75 % DE FIBRA	CON 0,5 % DE FIBRA
Cemento (Kg)	734,27	734,27	734,27	330.420	330.420	330.420
Agua (Kg)	249,65	249,65	249,65	956	956	956
Agregado Fino (Kg)	1.080,40	1085,65	1090,90	24.849	24.970	25.091
Aditivo (Kg)	7,34	7,34	7,34	53.763	53.763	53.763
<b>COSTO DE EXTRACCIÓN Y PUESTA A PUNTO DE LA FIBRA</b>						
Fibra (Kg)	21,00	15,75	10,50	105	79	53
Agua para tratamiento y lavado (Kg)	630,00	472,50	315,00	2.413	1.810	1.206
NaOH (Kg)	7,00	5,25	3,50	416.500	312.375	208.250
KMNO4 (gr)	0,26	0,20	0,13	170.625	127.969	85.313
<b>Valor de materiales para producir un metro cúbico (\$)</b>				<b>999.631</b>	<b>852.341</b>	<b>705.051</b>
<b>Costo de equipos+energía+mano de obra= Costo de mezcla/metro cúbico*40% vr. materiales</b>				<b>399.852</b>	<b>340.936</b>	<b>282.020</b>
<b>VALOR FINAL ESTIMADO DE 1 METRO CÚBICO DE MORTEROS (\$)</b>				<b>1.399.483</b>	<b>1.193.277</b>	<b>987.071</b>

## 12.9 Conclusiones

La simulación rigurosa de los procesos que ocasionan la formación de cenizas y fibras en la industria demostró que el caso de la ceniza obtenida como residuo de la gasificación y en especial la de raquis es la más conveniente en costos aproximados de obtención, no obstante en cuanto a productividad la ceniza de cascarilla de arroz es la más interesante. Esto influenciará dramáticamente las decisiones de una industria cementera en el momento de introducir estas adiciones en la fabricación de concreto. El caso de la cascarilla de arroz puede asegurar menores riesgos de abastecimiento pero en el caso del raquis menores precios de mortero en relación con el concreto no adicionado. Para la fibra en las cantidades tan bajas que se requieren, el mortero puede incrementar casi en 3 veces su costo lo que

requiere mayores análisis de costo-beneficio. En el tema ambiental, sólo las fibras fueron evaluadas con un resultado que es relativamente bueno. Es de anotar que el proceso de obtención de la fibra fue el objetivo y por ende los resultados son relevantes. No obstante esto no es posible ni tiene sentido si se consideran las cenizas que son sólo residuo sin ser el objetivo.

## 12.10 Bibliografía

Chen, M., Zhao, J., & Xia, L. (2009). Comparison of four different chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility. *Biomass and Bioenergy*, 33(10), 1381-1385. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.05.025>

Council, G. and S. T. (s. f.). The gasification industry. Recuperado 1 de agosto de 2017, a partir de <http://www.gasification-syngas.org/resources/the-gasification-industry/>

Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Moraes, C. A. M., Rocha, T. L. A. C., Brehm, F. A., & Modolo, R. C. E. (2016). Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*, 165, 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.086>

Konda, R. ., Sulaiman, S. ., & Ariwahjoedi, B. (2012). Syngas Production from Gasification of Oil Palm Fronds wit an Updraft Gasifier. *Journal of Applied Sciences*, 12(24), 2555-2561. <https://doi.org/10.1063/1.4704311>

<https://doi.org/10.1016/j.chb.2017.09.006>

Lin, K. S., Wang, H. P., Lin, C.-J., & Juch, C.-I. (1998). A process development for gasification of rice husk. *Fuel Processing Technology*, 55(3), 185-192. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(98\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(98)00049-6)

Moncada, J. (2012). *Design and Evaluation of Sustainable Biorefineries from Feedstocks in Tropical Regions*. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales.

Moncada, J., El-Halwagi, M. M., & Cardona, C. A. (2013). Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresource Technology*, 135, 533-543. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.137>

Prasara-A, J., & Gheewala, S. H. (2016). Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. *Journal of Cleaner Production*, 167, 1020-1028.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.042>

Quintero, J., Moncada, J., & Cardona, C. A. (2013). Techno-economic analysis of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: a process simulation approach. *Bioresource Technology*, 139, 300-307.

S.A. Sulaiman<sup>1\*</sup>, S. Balamohan<sup>2</sup>, M.N.Z. Moni<sup>1</sup>, S. M. A. and A. O. M. (2015).

Feasibility study of gasification of oil palm fronds. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689-1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Sassner, P., Galbe, M., & Zacchi, G. (2008). Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, 32(5), 422-430.

Sipponen, M. H., Lapierre, C., Méchin, V., & Baumberger, S. (2013). Isolation of structurally distinct lignin-carbohydrate fractions from maize stem by sequential alkaline extractions and endoglucanase treatment. *Bioresource technology*, 133, 522-8.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.175>

Taal, M., Bulatov, I., Kleme, J., & Stehlík, P. (2003). Cost estimation and energy price forecasts for economic evaluation of retrofit projects. *Appl. Therm. Eng*, 23, 1819–1835.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013b). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40-76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>

Wooley, R. J., & Putsche, V. (1996). *Development of an Aspen Plus property database for biofuels components*. National Renewable Energy Laboratory.



Yin, C.-Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90(3), 1128-1132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>

### **Aportes**

El trabajo aportó a la viabilidad de empleo de material residual lignocelulósico colombiano para generación de materiales de construcción. Al respecto se indica que en el contexto mundial y nacional hay una multiplicidad de estudios de los residuos tratados en esta tesis, pero el enfoque dado en esta investigación genera un factor diferencial importante, especialmente en lo que se refiere al estudio de las temperaturas y tiempos de combustión, aspectos donde hay deficiencia de conocimiento para biomásas tropicales colombianas.

El estudio y valoración del raquis de palma es significativo, porque las referencias de la literatura que hablan de raquis se circunscriben a la evaluación de los frutos de la planta. No se encontraron referentes que dieran cuenta de evaluación de raquis extraído de la vena central de la hoja, que es el elemento evaluado en este trabajo.

En el país no hay variedad de estudios enfocados al raquis de palma con la finalidad de valorar el residuo como elemento constituyente de nuevos materiales. Este trabajo permite enfocar el estudio de esta biomasa con esta finalidad. Para el caso de su uso como fibra, solamente se encontraron referencias que evaluaban al raquis procedente de los frutos. Se destaca que, el raquis aquí estudiado tiene una importante diferencia en capacidad y aporte mecánico, mostrando mejores resultados que el raquis de los frutos.

Así mismo, y para el caso de su uso como adición, se indica que su acción puzolánica es interesante y además resulta competitiva su implementación con este fin por la alta cantidad

que de esta biomasa se produce. Por otra parte, las referencias nacionales de raquis lo han subvalorado y lo han limitado, entre otros aspectos por el alto contenido de  $K_2O$ , se indica que el efecto de este óxido puede controlarse, razón por la cual se puede considerar que podría emplearse como adición de concretos.

Resulta significativo involucrar para la evaluación técnica, económica y ambiental, el análisis con apoyo programas informáticos de simulación como Aspen Plus, esta herramienta permite predecir con alto nivel de confianza, los efectos y posibilidades del uso a escala industrial de biomásas para producción de cenizas con carácter de adiciones activas. En este aspecto, se observa en lo referenciado en literatura un vacío en este tema, se indica igualmente que no se encontró ningún referente que haga este análisis para el fin buscado en este trabajo en el contexto mundial y nacional.

Se demostró cómo la gasificación resulta ser una técnica competitiva para la obtención de cenizas en volúmenes mayores, y ambientalmente más seguros, que el empleo de la combustión. Los resultados alcanzados demuestran la capacidad de las cenizas obtenidas por este medio, y refuerzan conclusiones de estudios previos realizados por el autor, en los que empleando cenizas de procesos de gasificación industrial de otras biomásas como adición a concretos, se habían alcanzado resultados significativamente destacables.

### **Líneas de investigación propuestas**

A partir de los resultados alcanzados en esta tesis, se observan vacíos que se sugiere estudiar, entre ellos están:

Introducir, para otras biomásas, el análisis de la gasificación para obtención de cenizas a escala industrial con el empleo de simuladores como Aspen Plus, lo que llevaría a la toma acertada de decisiones para la implementación de procesos que migren de la escala de laboratorio, pasen a planta piloto, y luego se lleven al contexto de producción industrial.

Efecto de la condición cristalina de las fibras naturales y su relación con la capacidad mecánica en lo referente a su resistencia a tracción. Consideración que vale la pena evaluar, porque en varios referentes de la literatura se indica que la capacidad mecánica depende de la condición cristalina de la fibra, sin embargo nadie lo demuestra, y como se pudo determinar en el capítulo 8 de esta tesis el efecto resultó ser contrario, aspecto sobre el que vale la pena profundizar y concluir con la evaluación de diversas biomásas.

Efecto de modificaciones mecánicas en las cenizas. Como se señaló en este trabajo de doctorado, intencionalmente no se emplearon modificaciones que buscaran alcanzar la ultrafinura de la ceniza, lo cual se habría logrado con el empleo de procesos de molienda, conllevando a mejorar la capacidad mecánica de las pastas, y esto se hizo porque se quería evaluar su aporte sin modificación alguna. Sería interesante profundizar en la evaluación de las mismas cenizas con la inclusión de estos procesos, determinado si la relación de

implementación sugiere que el costo adicional de molienda resulta favorable comparado con la capacidad de reacción que se alcanza.

Estudiar la reacción álcali-árido en concretos adicionados con las cenizas de las biomásas estudiadas. Esta patología se puede ver neutralizada o incluso acelerada por el empleo de adiciones provenientes de residuos agroindustriales. Esta reacción conlleva a expansividad en el concreto, generando afectaciones importantes en su condición de vida útil.

En este contexto, resulta interesante su evaluación porque gran parte de los agregados colombianos empleados para fabricación de morteros y concretos son reactivos, y porque los contenidos de álcalis que puede proveer la biomasa como adición pueden ser representativos, conllevando a efectos que desde la perspectiva de esta reacción aún se desconocen.

## **Conclusiones**

Para el caso de las cenizas se puede concluir que:

Se pudo establecer la viabilidad del empleo de biomasa lignocelulósica colombiana para ser implementada luego de procesos térmicos y con modificaciones en su estado natural, como elemento para adición de materiales con base en matriz de cemento hidráulico.

Las cenizas procedentes de procesos de gasificación pueden emplearse como adiciones activas, y los resultados que mostraron evidencian este hecho. Para ello se requiere adelantar procesos de valoración de las mismas, de los procesos térmicos involucrados en su proceso de obtención, y de las variables que puedan afectar el proceso.

Con el uso de cenizas se logra cerrar el ciclo de una biorrefinería, debido a que se introduce biomasa, la cual se gasifica, se obtiene energía y productos de valor agregado, y el único residuo no utilizable luego de la conversión energética eran las cenizas. Con la valoración de las mismas y su aplicación para materiales de construcción, lo único que teóricamente puede quedar es una fracción de chert, el cual se puede introducir nuevamente al ciclo de conversión energética.

Se demostró que la herramienta de simulación Aspen Plus es aplicable a la evaluación de procesos de gasificación con el fin de evaluar el impacto económico y ambiental del proceso de producción de cenizas. La aplicación de esta herramienta posibilita que a futuro se establezca la viabilidad de este tipo de evaluaciones a escalamiento industrial, lo que

generará posibilidades de implementación de industrias en el panorama del posconflicto que vive en estos momentos Colombia, con la inclusión social que ello conlleva.

Se recomienda la calcinación a temperaturas cercanas a los 400°C, durante un periodo de 6 horas, debido a que controlando la combustión se observa cómo se presenta una alta uniformidad en la morfología de las partículas, aumentando la superficie específica del conjunto. Así mismo, el tratamiento térmico que involucra esta temperatura genera cenizas que poseen un color que determina una mínima fracción carbonosa.

La resistencia a compresión en probetas con adición de cenizas reportó buenos resultados. Las cenizas por gasificación arrojaron capacidades superiores a las cenizas calcinadas, aspecto que resulta importante si lo que se pretende es evaluar su aplicación en el contexto industrial. Como era de esperarse las probetas con ceniza de cascarilla de arroz fueron las que mostraron mejor tendencia, sin embargo se destaca que las probetas con ceniza de raquis de palma obtuvieron resistencias que superaron en más de un 70% a la resistencia de la probeta sin adición, aspecto aún más relevante porque la edad de rompimiento fue de 21 días, y que valida su potencial como material con actividad puzolánica relevante.

La simulación de los procesos de gasificación que ocasionan la formación de cenizas demostró que la de raquis de palma era la más conveniente en costos aproximados de obtención, no obstante en cuanto a productividad la ceniza de cascarilla de arroz es la más interesante. Este aspecto influenciará las decisiones de una industria cementera o de un productor concretero en el momento de introducir estas adiciones en la fabricación de concreto.

Para el caso de concretos preparados sin adición de fibras y cenizas se observó que la relación A/C que daba los mejores resultados era 0,42, razón por la que se empleó esta relación en los morteros adicionados con fibras y las pastas adicionadas con cenizas.

Para las fibras se tiene que:

El recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$ , que no está muy referenciado en la literatura, ha demostrado su efectividad, debido a que el óxido de manganeso que se forma en la superficie del biopolímero protege la fibra de la acción del medio alcalino, lo que se evidenció en el test de degradabilidad acelerado de las fibras. Este tratamiento de recubrimiento se optimizó en esta investigación respecto a lo reportado por Tolosa et. al. en la fibra de guadua, y su importancia radica en el hecho que por la disminución en costos del reactivo, se posibilita su uso a escala industrial.

La disminución en la cristalinidad de la fibra de raquis de palma, resultado de la aplicación del recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$  mejoró su comportamiento tensil, y para el caso de la fibra de bagazo de caña generó el efecto contrario. Es decir, aumentó la cristalinidad conllevando a la disminución de su capacidad resistente. Este resultado es interesante porque abre una ventana de análisis de la acción del recubrimiento, el cual debe evaluarse en otras fibras naturales para determinar si se mantiene esta tendencia.

En las pruebas mecánicas realizadas a fibras naturales se puede observar una alta divergencia en los resultados, esto se debe entre otras razones, a la diferencia en diámetros, la estructura del lumen, el diámetro de las celdillas etc. Para esta investigación, se observó que para el caso de la fibra de raquis de palma aumentó la capacidad resistente a tracción y



el módulo elástico, por la acción del recubrimiento, así mismo disminuyó la elongación, caso contrario fue lo que ocurrió en el bagazo de caña.

Los resultados de las pruebas mecánicas muestran la competitividad que puede llegar a alcanzar la fibra de raquis de palma recubierta. El módulo elástico con valores de 21,67 GPa para la fibra delgada y 14 GPa para la fibra gruesa, la resistencia tensil de 412,41 MPa para la fibra delgada y 367,66 MPa para la fibra gruesa y una elongación de 2,09% para la fibra delgada y 2,47% para la fibra gruesa son indicadores que muestran su alta capacidad. Cabe señalar que los resultados que describe la literatura de raquis de palma de los frutos alcanzan valores muy inferiores a estas cifra. Se destaca además la influencia del diámetro en la respuesta mecánica.

En este contexto, la fibra de raquis de palma resulta bastante prometedora para efectos de reforzar materiales compuestos, esto se debe a las condiciones mecánicas que ella puede ofrecer y a su comportamiento ante medios agresivos tales como el medio de alta basicidad, condición que se mejora por el recubrimiento con  $\text{KMnO}_4$ .

La inclusión de fibras en el material compuesto, ayudan en todos los casos evaluados a incrementar su ductilidad, aspecto favorable cuando dicho material se vea sometido a condiciones tensionales elastoplásticas, y que se evidenció en la forma de falla de cubos sometidos a compresión. El módulo de Young a flexión del material compuesto con fibra de bagazo de caña es de 0,86 Gpa y 1,27 Gpa, para compuestos adicionados en proporciones 0,5% y 1%, respectivamente. Para compuestos evaluados a flexión con fibra

de raquis de palma este módulo alcanza valores de 2,31 Gpa y 2,51 Gpa, valores que son relevantes.

En lo referente a la resistencia a compresión que alcanzaron las muestras con fibras, los resultados son prometedores. En todos los casos los tester con fibras superaron las probetas sin adición de fibras. Los resultados mejores los tuvo el compuesto con raquis de palma en adición al 1%, que en 28 días obtuvo una resistencia de 42 MPa, valor muy significativo por tratarse de un mortero.