



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Obtención y caracterización de nanopartículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz para estudiar el efecto de su inclusión en las propiedades de las placas de fibrocemento

Obtention and characterization of silica nanoparticles from rice husk for determining their effect on the properties of fibercement boards.

Daniel Fernando Hincapié Rojas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física y Química
Manizales, Colombia

2017

Obtención y caracterización de nanopartículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz para estudiar el efecto de su inclusión en las propiedades de las placas de fibrocemento

Daniel Fernando Hincapié Rojas

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias-Física

Directora:
Dra. Posidia Pineda Gómez

Grupo de Investigación:
Magnetismo y Materiales Avanzados

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física y Química
Manizales, Colombia
Noviembre 2017

(Dedicatoria o lema)

“A toda mi familia y en especial a mi mamá por su apoyo y amor en todo momento, a mis amigos Paola Andrea Forero y Juan Sebastián Gil por su colaboración y respaldo durante este proceso y a mi tutora y directora de tesis Posidia Pineda Gómez por su incondicional colaboración académica y personal”

Agradecimientos

Deseo agradecer a mi familia y a mis amigos por todo su apoyo y colaboración durante mi proceso académico. Deseo agradecer al grupo de Magnetismo y Materiales Avanzados por su apoyo humano y académico por parte de los compañeros y profesores. También quiero agradecer a mi familia por su apoyo incondicional, colaboración y motivación que me permitieron seguir adelante. Deseo también agradecer a la empresa Toptec SA. por el apoyo brindado para la elaboración de las placas y las pruebas mecánicas del fibrocemento.

Finalmente, expreso mi eterna gratitud a la universidad Nacional de Colombia sede Manizales, a la Dirección de Investigaciones – Manizales DIMA y a Colciencias por brindarme los medios e instrumentos para la realización de esta investigación y por contribuir en mi formación como persona y profesional.

Resumen

El fibrocemento es un material liviano y resistente usado en la construcción. Está compuesto de cemento, sílice, carbonato, bentonita, fibras de celulosa y fibras de PVA. Con el fin de obtener nanopartículas de sílice a partir de un desperdicio tan abundante como la cascarilla de arroz y mejorar la resistencia del fibrocemento, en este trabajo se estudió una forma alternativa de obtener nanosílice y determinar el efecto de su adición en diferentes porcentajes (0, 3, 5 y 7%) sobre las propiedades mecánicas, morfológicas y térmicas del material. Para la obtención de las nanopartículas se incineró la cascarilla de arroz, se hizo un tratamiento químico a la ceniza para remover impurezas y finalmente se realizó la molienda mecánica de alta energía para la reducción de su tamaño hasta una escala nanométrica. Para la elaboración de las placas de fibrocemento se adicionaron nanopartículas de sílice en diferentes porcentajes (w/w) con relación a la cantidad de cemento. Posteriormente se permitió un curado en aire de 28 días para lograr el fraguado y la reacción entre los componentes y el compactamiento de la placa. La caracterización de la sílice se hizo por análisis termogravimétrico para investigar la degradación térmica de la cascarilla y eliminación de componentes orgánicos. La pureza y la composición química elemental de la sílice lixiviada con ácido se determinaron por medio de la fluorescencia de rayos-X. Por difracción de rayos-X se identificaron las fases mineralógicas de la nanosílice. Con microscopía electrónica de barrido se observaron los cambios morfológicos causados por la molienda y con microscopía electrónica de transmisión se determinó el tamaño de las nanopartículas obtenidas en el proceso. Por medio de isothermas de absorción de nitrógeno se calculó el área superficial de las nanopartículas. En la caracterización mecánica del fibrocemento se midió el módulo de rotura y el módulo de elasticidad. Se usó también análisis termogravimétrico para evaluar la presencia de portlandita como resultado de la interacción de las nanopartículas con la matriz cementicia. Los resultados indicaron que entre 150-450°C se liberaba el material orgánico de la cascarilla, y por encima de 550°C se obtiene ceniza rica en sílice. La pureza de la sílice se incrementó hasta un 98.48%, usando el tratamiento químico. La reducción del tamaño de partícula por molienda mecánica a 600 rpm durante 3 h se logró hasta el

tamaño de nanómetro. Las nanopartículas obtenidas son de forma esféricas con un diámetro entre 14 y 28 nm. La fase amorfa de la nanosilice se corroboró a través del pico muy ancho correspondiente al plano (101) del óxido de sílice. Se alcanzó un aumento sustancial de dos órdenes de magnitud del área superficial específica de nanopartículas, en comparación con partículas sin molienda. Se encontró que el porcentaje de adición de nanopartículas que optimiza las propiedades funcionales del fibrocemento es del 5%, debido a mayor generación de tobermorita, a partir de la reacción puzolánica entre la nanosilice y la portlandita, la cual contribuye a su resistencia mecánica. También se evidenció una disminución de la cantidad de portlandita presente en las placas conforme se incrementó el porcentaje de adición de nanopartículas. La cascarilla resulta ser fuente natural de silicio que puede ser llevado a tamaño de nanométrico mediante un proceso de bajo costo como la molienda mecánica y al adicionarse en una proporción adecuada en el fibrocemento mejora su resistencia y desempeño funcional.

Palabras clave: Nanopartículas, sílice, cascarilla de arroz, molienda mecánica, fibrocemento, módulo de rotura, portlandita, tobermorita.

Abstract

Fibercement is a light and resistant material used in construction. It is composed of cement, silica, carbonate, bentonite, cellulose fibers and PVA fibers. In order to obtain silica nanoparticles from a waste as abundant as rice husk and to improve the strength of the fiber cement, in this work an alternative way to obtain nanosilica was studied and to determine the effect of different percentages of nanosilica (0, 3, 5 and 7%) on the mechanical, morphological and thermal properties of the material. To obtain the nanoparticles, the rice husk was incinerated, the ash was leached in order to remove impurities and finally the high-energy mechanical ball milling was carried out to reduce its size to a nanometric scale. For the preparation of the fibercement boards, silica nanoparticles were added in different percentages (w/w) in relation to the amount of cement. A 28-day air cure the boards were stored to achieve the setting and the reaction between the components and its compaction. The characterization of the silica was done by thermogravimetric analysis to investigate the thermal degradation of the rice husk and elimination of organic components. The purity and elemental chemical composition of the acid leached silica was determined by X-ray fluorescence. By X-ray diffraction, the mineralogical phases of the nanosilica were identified. With scanning electron microscopy, the morphological changes caused by the milling were observed and with transmission electron microscopy the size of the nanoparticles obtained in the process was determined. The specific surface area of the nanoparticles were calculated through nitrogen absorption isotherms. In the mechanical characterization of the fibercement the modulus of rupture and the modulus of elasticity were measured. Thermogravimetric analysis was also used to evaluate the presence of portlandite as a result of the interaction of the nanoparticles with the cement matrix. The results indicate that between 150 and 450°C the organic material is released from the husk, and above 550°C, silica with high purity was obtained. The purity of the silica is increased up to 98.48%, using the chemical treatment. The particle size reduction by mechanical milling at 600 rpm for 3 h was achieved up to the nanometer size. The nanoparticle had a spherical shape with a diameter between 14 and 28 nm. The amorphous phase of the nanosilica was corroborated through the broad peak of the plane (101) corresponding to silica oxide. A substantial increase in two orders of magnitude of the specific surface area of nanoparticles was reached, in relation to the particles without milling. It was found that the percentage of addition of nanoparticles that optimizes the functional properties of the fibercement is 5%, due to the more formation of tobermorite as

a result of the pozzolanic reaction between the silica and portlandite, it contributes to its mechanical resistance. A decrease in the amount of portlandite present in the boards was also evidenced as the percentage of addition of nanoparticles increased. The rice husk showed to be a natural source of silica that can be reduced to nanometric size by a low cost process such as mechanical ball milling and the addition of an adequate proportion in fiber cement improves its strength and functional performance.

Keywords: Silica nanoparticles, rice husk, chemical treatment, mechanical ball milling, fibercement, strength, portlandite, tobermorite.

Contenido

	<u>Pág.</u>
Resumen	VII
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XV
Introducción	1
1. Revisión del estado del arte y marco teórico	5
1.1 Revisión del estado del arte.....	5
1.2 Marco teórico.....	8
1.2.1 Cascarilla de arroz	8
1.2.2 Nanopartículas.....	10
1.2.3 Fibrocemento	12
1.2.4 Adición de nanopartículas en el fibrocemento	13
1.2.5 Molienda mecánica	16
1.3 Técnicas de caracterización.....	17
1.3.1 Método de fluorescencia de rayos X	18
1.3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	18
1.3.3 Difracción de rayos X	21
1.3.4 Ensayo de tensión para las placas de fibrocemento.....	23
1.3.5 Densidad y absorción.....	26
2. Desarrollo experimental	29
2.1 Fase 1: Obtención de micropartículas y nanopartículas de sílice.....	29
2.1.1 Materiales	29
2.1.2 Síntesis de microsílíce y nanosílíce	29
2.1.3 Caracterización de la cascarilla de arroz, la ceniza y la sílice.....	31
2.2 Fase 2: Elaboración de placas de fibrocemento adicionadas con micropartículas y nanopartículas de sílice	33
2.2.1 Materiales	33
2.2.2 Elaboración de las muestras	34
2.2.3 Caracterización de las placas de fibrocemento adicionadas con nanopartículas de sílice.....	37
3. Resultados y Discusión – Parte 1 Obtención de las nanopartículas de sílice	41
3.1 Propiedades térmicas por análisis termogravimétrico	41
3.1.1 Análisis térmico de la cascarilla de arroz.....	41
3.1.2 Análisis térmico de la microsílíce y nanosílíce	43

3.2	Análisis de impurezas inorgánicas por XRF	44
3.3	Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido	46
3.3.1	Morfología de las micropartículas de sílice	46
3.3.2	Morfología de las nanopartículas de sílice	49
3.4	Análisis morfológico por microscopía electrónica de transmisión	51
3.5	Análisis estructural por medio de difracción de rayos X	52
3.5.1	Estructura de las micropartículas de sílice	52
3.5.2	Estructura de las nanopartículas de sílice	54
3.6	Análisis de área de superficie específica	56
4.	Resultados y Discusión – Parte 2: Efecto de las nanopartículas sobre el fibrocemento	59
4.1	Propiedades mecánicas del fibrocemento	59
4.1.1	Resistencias a la flexión – Módulo de rotura	59
4.1.2	Módulo de elasticidad (Módulo de Young)	61
4.2	Análisis estructural del fibrocemento por XRD	62
4.3	Propiedades térmicas del fibrocemento	64
4.4	Análisis morfológico	68
4.5	Densidad y absorción	69
5.	Conclusiones	73
	Bibliografía	81

Lista de figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 1- 1: Imagen de la cascarilla de arroz y sus principales componentes.....	9
Figura 1- 2: Comparación del tamaño de diferentes nanoestructuras.....	11
Figura 1- 3: Esquema del Molino planetario de bolas, (b) Diagrama del movimiento de las bolas al interior del molino.....	17
Figura 1- 4: Diagrama de la técnica de espectroscopía de superficies. El haz primario y el haz secundario pueden estar formados por fotones, electrones, iones o moléculas neutras.....	19
Figura 1- 5: Producción del fotón de rayos X.....	21
Figura 1- 6: Esquema de un tubo de rayos X.....	22
Figura 1- 7: Gráfica de esfuerzo en función de la deformación, para el Hierro fundido gris. Tomado de Ciencia e ingeniería de los materiales.....	25
Figura 1- 8: (a) Ensayo de flexión utilizado para medir la resistencia de materiales frágiles, y (b) deflexión durante la flexión de la probeta. Tomado de Ciencia e ingeniería de los materiales.....	26
Figura 2- 1: Transformación de la cascarilla de arroz en ceniza con alto contenido de sílice después del tratamiento térmico y lixiviación ácida, a) cascarilla de arroz, b) ceniza de la cascarilla de arroz, c) ceniza blanca con alto contenido de sílice.....	30
Figura 2- 2: Materia prima utilizada para la elaboración de las placas de fibrocemento: a) cemento, b) nanosílice, c) celulosa, d) fibra PVA, e) bentonita y f) carbonato.....	34
Figura 2- 3: Briqueta de fibrocemento adicionada con nanopartículas de sílice.....	37
Figura 2- 4: Equipo W+b (Walter Bai Ag) para realizar el ensayo de tensión de las placas.....	38
Figura 3- 1: Curvas TGA y DTGA de la cascarilla de arroz a una rampa de 10°C/min en atmósfera de aire.....	42
Figura 3- 2: Curvas TGA y DTGA, a) microsílice y b) nanosílice.....	44
Figura 3- 3: Micrografías SEM a 100, 1000 y 20000 magnificaciones de las muestras de ceniza lixiviadas con ácido nítrico, para diferentes tiempos de molienda.....	47
Figura 3-4: Micrografías SEM a 40000 magnificaciones de las muestras de sílice a diferentes tiempos de molienda mecánica.....	48
Figura 3- 5: Micrografías SEM a 80000 magnificaciones de las muestras de ceniza lixiviadas con ácido nítrico y sometida 72 horas de molienda mecánica.....	49
Figura 3- 6: Micrografías SEM a 1000, 10000 y 20000X de las partículas de sílice.....	50
Figura 3- 7: Micrografías SEM a 40000 de las nanopartículas formadas.....	50

Figura 3- 8: (a) Micrografías TEM de las nanopartículas de sílice, (b) distribución del tamaño de las nanopartículas.....	51
Figura 3- 9: Patrones de difracción de la ceniza de cascarilla de arroz para diferentes tiempos de molienda.	52
Figura 3- 10: a) El pico [101] y su aproximación Gaussiana de las muestras a diferentes tiempos de molienda de baja energía. (b) FWHM y tamaño de cristalito como función del tiempo de molienda para las micropartículas.....	54
Figura 3- 11: Patrones de difracción de las muestras con diferentes tiempos de molienda	55
Figura 3- 12: Resultados XRD en una vista más detallada para la muestra S-3 (3h y 600 rpm).....	55
Figura 4- 1: Resistencia a la flexión de las placas de fibrocemento a) adicionadas con nano-partículas de sílice y b) adicionadas con micro-partículas de sílice.	60
Figura 4- 2: Gráfica de esfuerzo versus deformación para la muestra control de fibrocemento.	61
Figura 4- 3: Módulo de elasticidad de las placas de fibrocemento a) adicionadas con nano-partículas de sílice y b) adicionadas con micro-partículas de sílice.	62
Figura 4- 4: Difractogramas de las placas de fibrocemento con diferentes porcentajes de adición de nanopartículas.....	63
Figura 4- 5: Curvas TGA y DTGA de la muestra NS-3, a una rampa de 10°C/min en atmósfera de aire	65
Figura 4- 6: Curvas TGA y DTGA de la muestras de fibrocemento, a una rampa de 10°C/min en atmósfera de aire.	66
Figura 4- 7: Imágenes SEM del fibrocemento tomadas a 20000 y 40000X.....	69
Figura 4- 8: a) Densidad y absorción de las placas con microsílíce, b) densidad y absorción de las placas con nanosílíce.	70

Lista de tablas

	<u>Pág.</u>
Tabla 2- 1: Condiciones experimentales de la molienda mecánica de baja energía de las partículas de microsílice.	31
Tabla 2- 2: Condiciones experimentales de la molienda de alta energía de las nanopartículas de sílice.	31
Tabla 2- 3: Composición química elemental del cemento.	34
Tabla 2- 4: Materia prima utilizada para la elaboración de las placas de fibrocemento. .	35
Tabla 3- 1: Resumen de los resultados TGA y DTGA de la cascarilla de arroz utilizada en este estudio.	43
Tabla 3- 2: Resultados XRF de la composición química de la ceniza con y sin tratamiento químico.	45
Tabla 3- 3: Resultados del área de superficie específica de las muestras de sílice con y sin molienda mecánica.	56
Tabla 4- 1: Contenido de portlandita en las muestras de fibrocemento.	67

Introducción

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO por sus siglas en Inglés), la producción mundial de arroz en el año 2016 fue de 748 millones de toneladas [1] y su cascarilla (146 millones de toneladas) es el principal subproducto de la industria arroceras. Debido a las propiedades de la cascarilla [2], ésta no puede ser fácilmente descompuesta por las bacterias [3]. Por consiguiente, la mayor parte de esta biomasa se quema sin beneficio alguno lo que genera contaminación [4]. El contenido de sílice en la cascarilla es el más alto de todas las plantas gramíneas [5]. En Colombia, la cascarilla es uno de los desechos más importantes de la producción de arroz. La cantidad de cascarilla que se genera, puede superar las 400 000 ton/año. Debido a su estructura y alto contenido de sílice es de muy baja biodegradabilidad en condiciones naturales [6], lo que genera su acumulación en el ambiente. La cascarilla puede ser usada para la obtención de materiales puzolánicos y como aditivo de cemento Portland [7-8]. En la actualidad existen reportes sobre la extracción de sílice pura a partir de la ceniza de cascarilla de arroz por diversos métodos [9-11]. Sin embargo, algunos de estos procesos son costosos, complejos o requieren una gran cantidad de energía. Por esta razón, resulta útil desarrollar métodos de bajo costo para obtener sílice a partir de esta biomasa. El método de molienda mecánica no es lo suficientemente usado para la síntesis de nanopartículas de sílice a partir de la ceniza de cascarilla. En comparación con otros métodos, este proceso tiene ventajas como versatilidad, alta pureza de productos, reproducibilidad y temperatura moderada de reacción [11]. Sin embargo, se requiere más trabajo que conduzca a la implementación de estas técnicas en la industria como la de materiales para construcción, ya que esto permite obtener como valor agregado la reutilización de la cascarilla, lo que evitaría la contaminación ambiental producida por su inadecuado uso [9].

Por otro lado, en la década de los 80's se introdujo la fibra de celulosa como compuesto en la placa plana de cemento en Australia y Europa. En comparación con las placas de asbesto-cemento, hubo especulaciones acerca de su durabilidad y resistencia no obstante, la celulosa resultó ser adecuada para uso en materiales de construcción [3]. Algunas industrias que trabajan con materiales precurados a base de cemento han enfocado sus investigaciones para reducir los tiempos de curado y mejorar la resistencia de los productos. Aunque el uso de fibras orgánicas ha sido una buena solución, la vida útil del cemento reforzado con fibras vegetales se ha visto afectada por la presencia de portlandita que degrada las fibras y deteriora el material [12-14]. No obstante, para el mejoramiento de las propiedades del cemento también se ha utilizado molienda ultrafina y la incorporación de nanopartículas entre las que se destaca las nanopartículas de sílice. La investigación en este campo resulta ser muy prometedora por la necesidad de generar nuevos materiales con propiedades funcionales que se ajusten a las demandas y exigencias de las construcciones modernas.

El siglo XXI es considerado la era de la nanotecnología con un creciente interés científico por conseguir aplicaciones potenciales de los nanomateriales. El tamaño nanométrico de las partículas puede dar como resultado mejores propiedades en comparación con los mismos materiales en volumen [13]. Hoy en día, hay un gran número de aplicaciones de la nanotecnología en el campo de la ingeniería de la construcción para fabricar materiales con nuevas funcionalidades, con el fin de obtener mejoras de los compuestos a base de cemento [15]. Por ejemplo, se han utilizado materiales silíceos con mayor pureza y tamaño ultra-fino [16]. Sin embargo, los reportes acerca de la adición de nanomateriales en el fibrocemento son aún escasos. La investigación que se ha realizado en los últimos años ha tenido como objetivo conseguir un mejor desempeño mecánico del cemento al combinarse con materiales en tamaño micro o nano [13].

En Colombia, una de las principales empresas productoras de fibrocemento es la empresa Tecnología en cubrimiento – Toptec SA. y en su área de calidad, investigación y desarrollo se han realizado diversos estudios acerca de la placa de fibrocemento. Uno de estos estudios fue determinar cuál es la incidencia de la materia prima sobre las propiedades del producto terminado. Este estudio permitió, por ejemplo, comprender el efecto de la cantidad de sílice incorporada en el material sobre algunas propiedades como la resistencia, la densidad y la absorción [17]. La propuesta ahora es estudiar el efecto de la

incorporación de nanopartículas de sílice en la placa de fibrocemento, para lo cual se necesita un mejor entendimiento del problema a nivel científico e ingenieril.

El propósito de este trabajo fue obtener sílice a partir de la cascarilla de arroz y luego convertirlo en nanopartículas de sílice a través del proceso molienda mecánica para posteriormente ser adicionadas a las placas de fibrocemento. Mediante el desarrollo de esta investigación se pretende encontrar cuál es el nivel óptimo de adición de nanopartículas de sílice que se deben incorporar en el fibrocemento para mejorar sus propiedades.

En este documento elaborado como resultado de la tesis investigativa, se encontrarán detalles relacionados con la revisión del estado del arte y marco teórico, donde se hace una exploración de trabajos anteriores relacionados con las nanopartículas de sílice y el fibrocemento. En el capítulo 2 se describe el desarrollo experimental y los métodos de investigación, los cuales fueron divididos en dos partes: la primera concierne a la obtención de las micropartículas y nanopartículas de sílice, y la segunda fase se enfoca en la elaboración de las placas de fibrocemento adicionadas con micropartículas y nanopartículas de sílice. En el capítulo 3, se describen los resultados de la obtención de nanopartículas de sílice. Finalmente en el capítulo 4, se muestran los resultados del efecto de la adición de las nanopartículas sobre el fibrocemento, por medio de la evaluación de sus propiedades funcionales.

1.Revisión del estado del arte y marco teórico

1.1 Revisión del estado del arte

La industria de la construcción se base principalmente en el uso del cemento. Su origen se remonta a Egipto, Grecia y Roma donde utilizaron piedra caliza y ceniza volcánica triturada, más tarde llamado cemento "puzolánico". Los romanos fueron probablemente los primeros en utilizar el cemento y sus conocimientos en el área de la construcción se esparcieron por toda Europa. Sólo hasta principios del siglo XIX que las investigaciones del ingeniero francés J.L Vicat y el constructor inglés J. Aspdin conducen al descubrimiento de un cemento mejorado al que se le llamó "Cemento Portland" porque se asemejaba a una piedra gris muy oscura que se encuentra en la Isla de Porland, Inglaterra. Posteriormente el prototipo de cemento moderno fue obtenido en 1845 por Isaac Johnson quien quemó una mezcla de arcilla y caliza hasta lograr la formación de Clinker produciendo la reacción necesaria para la formación de un compuesto fuerte a base de cemento; de esta forma la industria del cemento empezó a expandirse hasta llegar a los Estados Unidos [18]. Para el año 1900 el ingeniero L. Hatschek fue uno de los pioneros en la elaboración de fibrocemento. Originalmente se utilizaba el asbesto (amianto) como fibra de refuerzo, pero cuando se hicieron las patentes y se encontraron los problemas de asbestosis que éste provocaba, se fue abandonando paulatinamente su uso. Se ha intentado sustituir el asbesto por otros tipos de fibras, como fibras de celulosa, fibra de vidrio, o fibras vinílicas, pero esta sustitución sólo ha tenido un éxito parcial. Por ejemplo, las fibras de PVA le confieren gran elasticidad a las placas de fibrocemento sin embargo su módulo de rotura disminuye.

Gracias a la ciencia e ingeniería de materiales, los productos a base de cemento están evolucionando, hasta el punto tal que incorporan una mayor variedad de productos para satisfacer las necesidades cambiantes de los usuarios y mejorar el rendimiento desde la

perspectiva de la sostenibilidad ambiental. Hoy en día el cemento mezclado con fibras y con nanomateriales está siendo ampliamente usado como material para sistemas de construcción livianos más resistentes y con menor impacto ambiental. El fibrocemento adicionado con nanopartículas obtenidas a partir de un desperdicio tan abundante como la cascarilla de arroz, ha sido estudiado en busca del mejoramiento de sus propiedades. Muchos investigadores [19-23] han estudiado usos alternativos para la utilización de este residuo (cascarilla) durante la última década. El resultado de estas investigaciones ha mostrado que la ceniza es utilizada como fuente de sílice amorfa altamente pura. El polvo de sílice amorfo es una materia prima básica ampliamente utilizada en electrónica, polímeros, productos farmacéuticos, como aditivo para cemento, entre otros usos [3, 5, 24-26]. También se utiliza para la producción de silicio de alto rendimiento, y sus compuestos derivados tales como carburo de silicio, nitruro de silicio, tetracloruro de silicio y zeolitas [9].

Los materiales de tamaño nanométrico pueden exhibir propiedades (físicas, químicas, biológicas) que difieren sustancialmente de aquellas que se encuentran en materiales en bloque. Este cambio en las propiedades se debe a que un tamaño de partículas más pequeño implica un aumento en el área superficial, que propician interacciones cuánticas electromagnéticas, confinamientos cuánticos, incremento en la tensión superficial, mejores propiedades catalíticas, entre otros efectos [27-28]. Tolba et al., [9] destacaron la obtención de nanopartículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz la cual tiene potenciales aplicaciones para remoción de tintes orgánicos. El tamaño de las nanopartículas se encontró en un rango entre 10-50 nm y su forma es esférica. La cascarilla de arroz fue la materia prima utilizada para la extracción de la sílice, la cual fue lavada varias veces para remover contaminantes, luego sometida a un tratamiento químico con ácido nítrico y en un reactor se calentó a diferentes temperaturas para eliminar residuos orgánicos y trazas de metales. Salavati-Nisiari et al. [11] reportaron que una vez incinerada la cascarilla de arroz se obtiene la ceniza que equivale a un 20% de su masa inicial. Este residuo tiene como componente principal sílice (alrededor de un 94% de la masa total de la ceniza). La sílice obtenida es empleada para la preparación de nanopartículas de sílice. Estas nanopartículas se sintetizaron a temperatura ambiente usando un molino planetario de bolas de alta energía, con tiempos de molienda de 1, 2, 3 y 6 horas y con velocidades de 100, 300 y 600 rpm. El estudio morfológico de los polvos se hizo a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).

El análisis estructural se hizo con la técnica de Difracción de Rayos X (XRD). De dicha investigación se concluyó que para la obtención de las nanopartículas de sílice es más efectivo el proceso de molienda a 3 horas y una frecuencia de 600 rpm. Della et al., [4] obtuvieron sílice a partir de la cascarilla de arroz de arroz y analizaron su área superficial. La pureza de la sílice obtenida se incrementó con el aumento de la temperatura y el tiempo de exposición al proceso de incineración, las condiciones óptimas fueron 700°C y 6 horas. El tamaño medio de las nanopartículas después de los ciclos de molienda mecánica de alta energía estuvo en un rango entre 54–81 nm. Tzong-Horng et al., [24] informaron que la sílice de tamaño nanométrico se puede obtener de varias formas como por ejemplo por el método de sol-gel y técnicas de descomposición térmica, sin embargo estos procesos son muy costosas lo que limita su aplicación. Por otro lado la cascarilla de arroz es un desperdicio cuyo mayor constituyente inorgánico es la sílice y obtener las nanopartículas a partir de esta biomasa es un proceso económico y amigable con el medio ambiente. Las técnicas más utilizadas para la caracterización de las nanopartículas de sílice son TEM, SEM, XRD y FTIR, las cuales permiten estudiar la morfología, tamaño de partícula, microestructuras y área superficial respectivamente. El tamaño promedio de las nanopartículas de sílice obtenidas durante dicha investigación fue de aproximadamente 20 nm.

Por otro lado se han desarrollado estudios acerca del efecto de la adición de nanopartículas en el fibrocemento. Por ejemplo Tobón et., [29] investigaron el efecto de la adición de nanopartículas al cemento Pórtland, para generar un material compuesto de alto desempeño. El estudio lo realizaron incorporando nanopartículas de silicio para evaluar el desempeño físico y mecánico de los cementos adicionados con éstas, comparados con cementos con adiciones de tamaño micrométrico de comportamiento más conocido como el humo de sílice, escorias de alto horno y las cenizas volantes. Los autores encontraron que hay una gran expectativa por el efecto positivo de las nanopartículas de sílice en el desempeño del cemento. Aunque poco se ha trabajado en este tema aún falta por definir los mecanismos de interacción de las nanopartículas con el cemento Pórtland durante el proceso de hidratación, definición de los porcentajes óptimos de adición de las nanopartículas y su real aporte a las resistencias mecánicas. Adicionalmente Tobón et al., [14] estudiaron propiedades físicas como fluidez, consistencia normal, tiempos de fraguado, calor de hidratación y resistencia a la compresión de pastas y morteros de cemento portland adicionado con nanosílice en porcentajes de 1, 3, 5 y 10%. También

realizaron un análisis comparativo con muestras sustituidas con humo de sílice en porcentajes de 5, 10 y 15%. Los resultados mostraron que la nanosílice tenía una significativa influencia sobre las propiedades mecánicas de los morteros a partir del 5% de sustitución y que con un 10% de sustitución se alcanzan mejorías en la resistencia a la compresión hasta del 120% con respecto a la muestra control para un día de curado. Mientras que para un porcentaje de adición del 10% de nanosílice los valores de resistencia fueron los más altos, incluso mejoraron en un 66% para 28 días de curado. Shih., [16] investigaron el efecto de la adición de nanopartículas de sílice en el cemento portland. La nanosílice con una forma esférica y un diámetro medio de 20 nm se incorporó al cemento en diferentes porcentajes (w/w) para analizar el efecto en su microestructura y las propiedades mecánicas y físicas del material. Sus resultados experimentales mostraron que la adición de 0.60% de nanosílice incrementaba la resistencia a la compresión en un 43.8% respecto a la muestra sin adiciones. Qing et al., [12] estudiaron la influencia de la adición de humo de sílice y las de nanopartículas de sílice en las propiedades del cemento como la resistencia a la compresión y la resistencia de enlace. Los autores concluyeron que el porcentaje de adición óptimo de nanosílice era del 5%, ya que aumenta la resistencia en un 115% respecto a la muestra control y que la resistencia del cemento va aumentando conforme transcurren los días de hidratación (1, 3, 28 y 60 días).

1.2 Marco teórico

1.2.1 Cascarilla de arroz

El arroz es uno de los principales cultivos en todo el mundo y constituye uno de los principales alimentos de las personas [2]. La planta de arroz se denomina científicamente *Orizac Sativa* y pertenece a la familia de las gramíneas y su contenido de sílice es el más alto de todas las plantas gramíneas [5]. En la planta de arroz la sílice que se almacena en la cascarilla entra en forma soluble como ácido monosilicato a través de su raíz y se mueve a la parte superior, donde por medio de un proceso de evaporación y polimerización se forma una membrana de sílice y celulosa [30]. Los átomos de silicio en la planta se dispersan de forma natural y uniforme por unidades moleculares [24]. El grano de arroz (figura 1-1) presenta diferentes partes entre las que se destacan la cascarilla, el salvado,

el germen y el endospermo. El 72% del volumen del grano está representado por el endospermo almidonoso, el 20% corresponde a cascarilla y el 8% restante es el pericarpio o salvado de arroz [31]. La cascarilla mantiene al grano en una condición de impermeabilidad y termo-estabilidad y evita el contacto directo con el aire previniendo su degradación.

Figura 1- 1: Imagen de la cascarilla de arroz y sus principales componentes [31].



Por otro lado la cascarilla se compone entre un 75-90% de material orgánico (celulosa, lignina y hemicelulosa) y el resto (10-25%) corresponde a otros elementos inorgánicos como la sílice y trazas de elementos (óxidos), dicha composición depende de la variedad del arroz, los componentes químicos del suelo, condiciones climáticas, localización geográfica, entre otros [5, 9, 32]. De estos componentes inorgánicos la sílice representa aproximadamente el 94% de su masa, mientras que el 6% restante corresponde a óxidos como CaO , K_2O , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , MnO y Fe_2O_5 [33]. Esta cascarilla presenta ventajas productivas como la disponibilidad, bajos costos de adquisición, facilidad de procesamiento, baja densidad, características de aislamiento, resistencia estructural, inocuidad, estabilidad química, entre otras. Estas ventajas productivas propician su utilización como una alternativa para impulsar el uso racional de los recursos naturales y la preservación ambiental. Esta fibra presenta un comportamiento ignífugo, es decir que no inicia fácilmente la combustión y no produce llama mientras se quema. Los compuestos orgánicos de la cascarilla se pueden descomponer por medio del tratamiento térmico y las trazas metálicas u óxidos pueden ser transformados en iones solubles, mediante el la aplicación del tratamiento químico con ácido, los cuales son eliminados por medio de

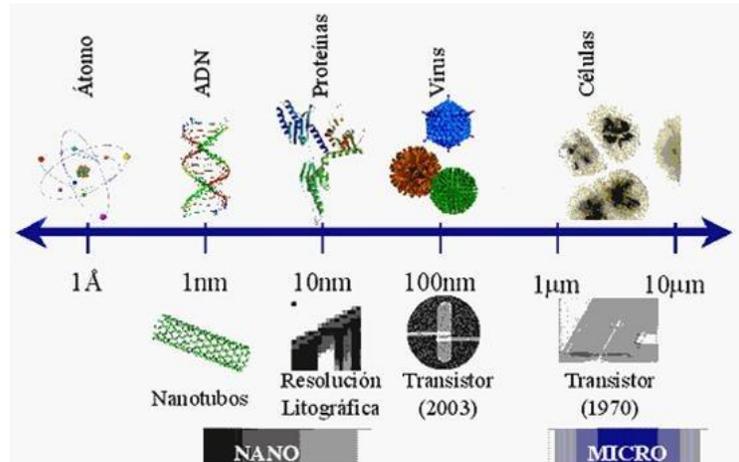
lavado y posterior filtración [5]. Finalmente, se puede obtener silicio puro con alta área superficial [10].

1.2.2 Nanopartículas

Las nanopartículas se definen como partículas que tienen dimensiones en el rango entre 1 y 100 nm, cuyo tamaño es comparable con el de pequeñas proteínas, los virus y el ADN como se observa en la figura 1-2. Su uso tanto en la industria como en la investigación ha crecido de forma acelerada y según datos de la OCDE (Organización para la cooperación y el Desarrollo Económico) la manufacturación de productos adicionados con nanopartículas aumentó del 0,1% a un 15,0% entre los años de 2013 y 2015 respectivamente [34].

Los materiales de tamaño nanométrico pueden exhibir propiedades (físicas, químicas, biológicas) que difieren sustancialmente de aquellas que se encuentran en materiales en volumen. Este cambio en las propiedades se debe a que un tamaño de partícula más pequeño implica un aumento en el área superficial, lo que propicia interacciones cuánticas electromagnéticas, confinamientos cuánticos, incremento en la tensión superficial, mejores propiedades catalíticas, entre otros efectos [27-28]. La mayoría de las propiedades únicas de las nanopartículas requieren tanto que su tamaño sea del orden de los nanómetros y que estén dispersadas sin aglomeración [28]. Un entendimiento general de este fenómeno es que las superficies de las nanopartículas tienden a tener modos de vibración más suaves que las de los materiales en volumen, y así por ejemplo, tienen propiedades térmicas que operan a temperaturas más bajas. Este tamaño de área superficial de las nanopartículas causa que su temperatura de fusión disminuya [35].

Figura 1- 2: Comparación del tamaño de diferentes nanoestructuras. Imagen tomada de: <https://sites.google.com/site/materialesnanoestructurados/>



Entre los métodos más estudiados para la síntesis de las nanopartículas se encuentran la condensación de fase de vapor, sputtering, precipitación química, la técnica de sol gel y la síntesis hidrotérmica. Otros métodos involucran la nucleación de las nanopartículas en un ambiente de vacío o en la presencia de gases o líquidos, donde la separación de las nanopartículas durante este proceso de síntesis no está garantizado y es posible encontrar las partículas unidas unas a otras en un estado de crecimiento [28].

Las propiedades químicas y físicas de las nanopartículas dependen en gran medida de su tamaño. Por ejemplo las nanopartículas semiconductoras llamadas puntos cuánticos, exhiben propiedades ópticas y electrónicas que dependen de los efectos de confinamiento cuántico [36]. Las propiedades catalíticas de las nanopartículas metálicas pueden ser altamente dependientes del tamaño y la forma debido a la selectividad molecular de los planos cristalográficos [37]. Por otro lado, las nanopartículas de sílice son uno de los materiales más utilizados para el refuerzo de polímeros ya que permite aumentar la dureza, la resistencia, la durabilidad, la resistencia a la intemperie, la inflamabilidad y reducir la tasa de degradación [16]. La microestructura del cemento mezclado con nanosílice es más denso y uniforme que la microestructura de cemento convencional o el adicionado con humo de sílice [15, 38]. La nanosílice puede llenar los espacios entre partículas de gel de tobermorita, actuando como un nano-filler [39, 40]. La sílice también promueve la reacción puzolánica con el hidróxido de calcio, lo que genera su reducción y aumenta la cantidad

de tobermorita en el concreto, y esto produce una mayor densificación de la matriz, reduciendo su porosidad y mejorando la durabilidad del cemento [38].

- **Síntesis mecánica de nanopartículas**

El método mecánico de procesamiento de materiales se caracteriza por someter a un material a un proceso repetitivo de fractura, deformación y ensamblaje de las partículas que lo componen. Las reacciones generadas durante la molienda se llevan a cabo en la interfaz de los granos de tamaño nanométrico. Normalmente para que ocurran estas reacciones se requiere de altas temperaturas que permitirá la separación de las fases reactivas que formaran las fases resultantes. Sin embargo, cuando se trabaja con la técnica de molienda mecánica de bolas este proceso no requiere de una fuente externa de calentamiento que le permita al sistema alcanzar mayores temperaturas. Las reacciones de desplazamiento de estado sólido que ocurren en estado estacionario conllevan a producción de fases de tamaño nanométrico [28].

1.2.3 Fibrocemento

El cemento es el material pionero utilizado en la industria de la construcción, está constituido por una mezcla de un aglomerante inorgánico hidráulico (cemento) y un aglomerante de silicato de calcio que se forma por la reacción química de un material silíceo y un material calcáreo. Sin embargo, otro material producido a base de cemento como el fibrocemento, que es un material compuesto por fibras naturales o sintéticas, sílice, carbonato y está ganando terreno en el mercado ya que ha demostrado ser durable, liviano y resistente a gran variedad de ambientes externos, resistente, con estabilidad dimensional frente a cambios climáticos o a humedad, buen desempeño, durabilidad, es resistente a hongos e insectos, no se oxida, es resistente al fuego, liviano, lo que permite su aplicación en la construcción de sistemas livianos que requieren aislamiento térmico y/o acústico [41]. Todas estas características permiten que sea un producto óptimo con potenciales aplicaciones en la industria de la construcción.

El asbesto-cemento fue el primer compuesto de cemento reforzado con fibra fabricado en los tiempos modernos y, hasta ahora, ha sido el material más consumido debido a la excelente compatibilidad entre el asbesto (amianto) y la matriz cementante de Portland [42]. Aunque se ha hecho un esfuerzo global para legislar sobre la eliminación del refuerzo

con esta fibra mineral de una amplia gama de productos por problemas relacionados con la salud de los trabajadores de la industria. El fibrocemento reforzado con fibras de origen natural o sintético surge como alternativa al cemento reforzado con amianto. Los materiales compuestos de fibra exhiben tenacidad, ductilidad, capacidad de flexión y resistencia a la fisuración, dichas propiedades son mejoradas en comparación con los materiales a base de cemento sin fibra que los refuerce. Entre las fibras empleadas, la celulosa es uno de los principales materiales de refuerzo, que se destaca por ser renovable, fácilmente disponible a un costo relativamente bajo y no son dañinas ni afectan la salud de las personas. Sin embargo, una desventaja de estas las fibras de celulosa es que son particularmente sensibles al ataque alcalino. El uso de la celulosa en compuestos a base de cemento se ha investigado a gran profundidad a pesar de su aparente sensibilidad a la alta alcalinidad de la matriz de cemento. Investigaciones relacionadas con el uso de celulosa en compuestos de cemento sugieren que el mecanismo del proceso de envejecimiento podría estar directamente relacionado con el tipo de matriz, porosidad, tipo de fibra y método de envejecimiento utilizado [42].

1.2.4 Adición de nanopartículas en el fibrocemento

En el siglo XXI la tecnología de materiales nanoestructurados ha impulsado grandes avances en el campo de la medicina, las telecomunicaciones, la electrónica, la construcción, entre otras. La nanotecnología tiene muchas aplicaciones en la industria de la construcción lo que ha permitido que el desarrollo de los materiales nanoestructurados sea cada vez mayor. Los nanomateriales han atraído el interés de muchos investigadores debido a sus aplicaciones en la fabricación de nuevos materiales con funciones novedosas debido a sus excepcionales propiedades físicas y químicas [15, 43]. Por otro lado, el aumento poblacional y la creciente demanda de edificios cada vez más altos, en espacios muy pequeños, que sean más resistentes y duraderos, ha hecho que se acelere el desarrollo de la industria de la construcción y se promueva la producción de nuevos materiales ingenieriles o se mejoren los existentes. Hoy en día, se requieren cementos con alta resistencia mecánica y para obtener un material con estas especificaciones se han ensayado diferentes métodos como como molienda ultrafina, enriquecimiento en fases mineralógicas (alita y belita) y la incorporación de adiciones activas de tamaño micrométrico como el humo de sílice, fly ash, metacoalín, zeolita, las cenizas volantes, la ceniza de la cascarilla de arroz, las escorias de alto horno, entre otras [14, 29, 44, 45]. De

todas estas adiciones se destacan la de humo de sílice que pertenece a la categoría de materiales con alta actividad puzolánica ya que constan de sílice en forma no cristalina con alta área superficial [12], lo que le permite tener gran actividad puzolánica o reactividad con el hidróxido de calcio (CH) [46]. Autores como Mitchell et al. (1999) [47] reportaron que los patrones de difracción del humo de sílice puestos en una solución saturada de hidróxido de calcio cambian a los 7 días de curado y la mayor formación de silicato de calcio hidratado (CSH) ocurre después de 120 días. Esta actividad puzolánica quizás es sobrepasada por la adición de nanopartículas de sílice [14].

No obstante, con el fin de evaluar y mejorar el desempeño físico y mecánico del cemento Pórtland se han ensayado adiciones de nanopartículas como las de sílice, aluminio, hierro, titanio, las cenizas de magnetita, nanotubos de carbono y cenizas volantes ultrafinas, y se ha comparado con cementos con adiciones tradicionales de tamaño micrométrico, anteriormente mencionadas, donde la escala de trabajo y la hidratación del cemento es bastante diferente [29, 48]. La reducción del tamaño de estos aditivos hasta el nivel de nanopartícula (como las de sílice) pueden mejorar la microestructura, la durabilidad, las propiedades mecánicas de materiales a base de cemento en comparación con el humo de sílice [12].

Todo este desarrollo tecnológico y la demanda de materiales sostenibles y amigables con el medio ambiente, ha hecho que se requiera mejorar el desempeño funcional de materiales como el cemento. Por esta razón el uso de nanomateriales como la nanosílice está llamando la atención debido a sus propiedades como alta área superficial y actividad puzolánica; ya que esto permite mejorar el desempeño mecánico del cemento, aumentar su resistencia, extender su durabilidad y sobretodo que obtener un material que sea medioambientalmente sostenible [12]. La nanosílice se encuentra disponible en forma de polvo compacto o en suspensiones coloidales. Como aditivo en el cemento se usa en pequeñas cantidades generalmente entre 0-6% [45]. La adición de nanosílice acelera el proceso de hidratación en el cemento y también reacciona con el hidróxido de calcio (CH) para producir mayor cantidad de hidrato de silicato de calcio (CSH) lo que mejora sus propiedades mecánicas. Autores como Said et al. (2012) [49] mostraron que el cemento adicionado con nanosílice presenta una estructura más compacta con menor cantidad de cristales de hidróxido de calcio.

El cemento es considerado un material nanoestructurado ya que uno de sus principales productos de hidratación el silicato de calcio hidratado o gel de tobermorita es una nanopartícula con diámetros de aproximadamente 10 nm [12, 50]. La tobermorita es una de las principales fases hidratadas del cemento que contribuye a su resistencia. Tener un mejor entendimiento de las propiedades del cemento a una escala nanométrica permitirá fabricar hormigones más duraderos y resistentes. La investigación de nano-compuestos constituye un campo atractivo especialmente en sistemas de infraestructura civil inteligente [29]. Los nanomateriales cuando son adicionados a los materiales a base de cemento, originan compuestos con propiedades mejoradas; por esto resulta de interés el estudio estructural que puede sufrir este material adicionado con nanopartículas de sílice. El desempeño de los materiales cementicios se rige por los procesos químicos y físicos que ocurren a escala nanométrica. El silicato de calcio hidratado es formado por medio de procesos químicos a partir de la hidratación de la alita (C_3S) y la belita (C_2S) y que pueden ser modificados o controlados a nivel nanométrico durante el proceso de hidratación del cemento [51]. El cemento de alta resistencia y durabilidad ofrece muchas ventajas ya que esto permite alargar su vida útil, mejorar sus propiedades mecánicas y tener baja permeabilidad, esto se logra por medio de la adición de nanomateriales a la matriz cementicia. El efecto de la nanosílice es mejorar el desempeño del cemento controlando la degradación del CSH cuando se encuentra en un ambiente agresivo donde pueda degradarse por un proceso de lixiviación de calcio. Las nanopartículas de sílice pueden llenar los espacios entre las partículas de gel de CSH, actuando como un nano-filler lo que mejora su microestructura [39, 52]. También actúan como centros de nucleación, lo que contribuye al desarrollo de la hidratación del cemento Portland, acelera el consumo de C_3S y los cristales de portlandita de pequeño tamaño y mejoran la microestructura de la zona de transición interfacial entre los agregados y las pastas de cemento. Todo esto permite mejorar sus propiedades mecánicas del cemento [53].

Sin embargo, el avance en las investigaciones debe continuar ya que se requieren más estudios para entender la modificación y los cambios en la mineralogía del concreto con la adición de nanomateriales [54]. También se requiere definir qué porcentaje es óptimo para la adición de nanopartículas, conocer cuál su real aporte a la resistencia mecánica y la definición de sus mecanismos de interacción con el cemento Portland durante el proceso de hidratación y los tiempos de curado [29].

1.2.5 Molienda mecánica

En el proceso de molienda mecánica se requiere hacer la mezcla de los polvos en la proporción correcta junto con el medio de molienda, los cuales son depositados al interior del tambor o recipiente de molienda. Esta mezcla se muele durante un tiempo determinado hasta que se alcanza un estado estacionario y se obtienen la granulometría deseada. Algunos parámetros importantes a considerar en el proceso de molienda mecánica son la materia prima, tipos de molienda y las variables de proceso.

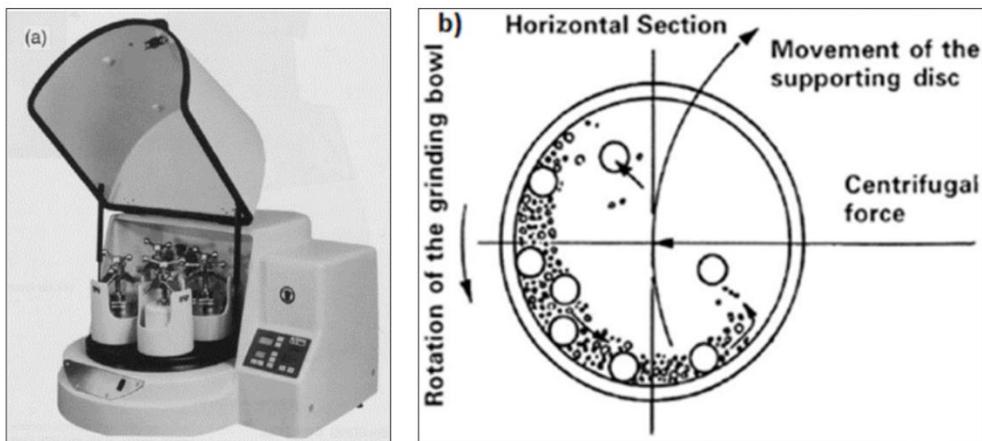
- **Materia prima**

Las materias primas utilizadas son polvos que tienen tamaños de partícula en el intervalo comprendido entre 1 y 200 micras. Este tamaño de partícula de polvo debe ser más pequeño que el tamaño de la bolas usadas en la molienda, ya que el tamaño de partícula de polvo disminuye exponencialmente con el tiempo de molienda [55]. Para efectos de este trabajo de investigación se explicarán las características fundamentales del molino planetario de bolas.

- **Molino planetario de bolas**

En la figura 1-3(a) se aprecia el molino planetario de bolas, el cual pueden usarse para aplicaciones en las que se desean obtener granulometrías muy finas, además de realizar los procesos clásicos de trituración y mezcla, estos molinos cumplen técnicamente con todos los requisitos para la molienda coloidal y cuentan con el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas [55]. La fuerza centrífuga extremadamente alta de estos molinos hace que se genere una energía de trituración muy alta, la cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda. Este tipo de molinos consta de una unidad vertical robusta y compacta con 4 puestos de molienda. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad que por lo general es de 1:1 o 1:2 [55]. El movimiento de las bolas dentro de los recipientes es afectado por un efecto Coriolis debido al movimiento giratorio contrario de éstos con respecto a la rueda principal como se aprecia en la figura 1-3(b). La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica. La interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituración de los molinos de bolas planetarios [55].

Figura 1- 3: Esquema del Molino planetario de bolas, (b) Diagrama del movimiento de las bolas al interior del molino [56].



1.3 Técnicas de caracterización

1.3.1 Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmosfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición [56].

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de 1) una microbalanza sensible, también llamada termobalanza; 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmosfera inerte o alguna veces, reactiva y 4) un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de datos. Puesto que el análisis termogravimétrico verifica la masa del analito con ayuda de la temperatura, la información que proporciona es cuantitativa, pero limitada a las reacciones de descomposición y de oxidación, y a procesos como vaporización, sublimación y desorción. Una de las aplicaciones más importantes de esta técnica es el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes. También con este análisis se obtiene información cuantitativa y la determinar los niveles de humedad, de hasta 0.5% [56].

Por otro lado, el análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. En general, el análisis térmico diferencial se considera una técnica cualitativa. Aunque es capaz de medir las temperaturas a las cuales ocurren varios cambios, es incapaz de medir la energía asociada con cada fenómeno. Esta técnica es tiene muchas aplicaciones en la industria de la cerámica y de los metales. En el caso de estos materiales, el análisis térmico diferencial se utiliza para estudiar las temperaturas de descomposición, transiciones de fase, puntos de fusión y de cristalización y estabilidad térmica. También se puede determinar los puntos de fusión, ebullición y descomposición de compuestos orgánicos.

1.3.2 Método de fluorescencia de rayos X

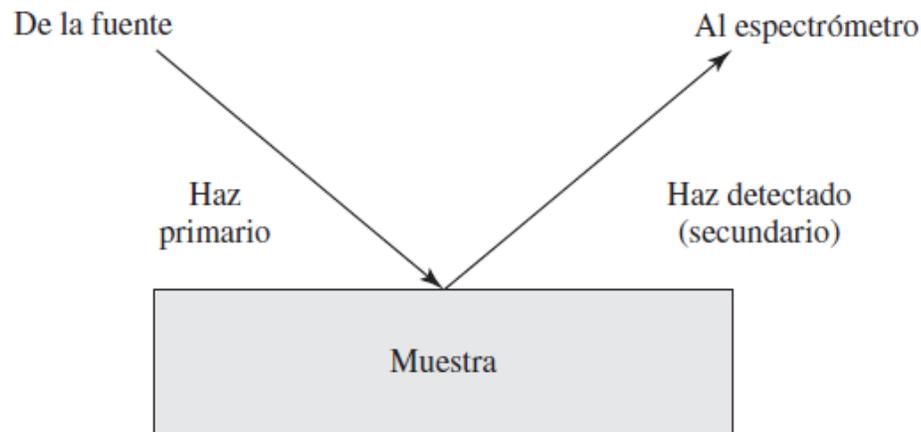
La fluorescencia de rayos X se utiliza para cuantificar la composición química elemental de una muestra de una material, la cual se basa en la radiación de Rayos X. La radiación resultante del análisis se descompone en sus diferentes longitudes de onda o espectros para el análisis sobre de la composición del material y la intensidad de los rayos X secundarios es proporcional a la concentración de cada elemento presente en la muestra, si se cuantifica esta radiación se determina la cantidad de cada elemento que contiene la muestra [57], [56]. La determinación de la composición química elemental de las muestras de ceniza obtenidas a partir de la cascarilla de arroz, se hizo por medio de un análisis semicuantitativo. En este tipo de análisis se realizan barridos sobre la muestra con el fin de detectar todos sus elementos, excluyendo los elementos más livianos y elementos transuránicos. El equipo utilizado para este tipo de análisis puede tener una sensibilidad de hasta 200 ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos.

1.3.3 Microscopía electrónica de barrido

Para adquirir información de mayor resolución de la naturaleza física de las superficies se utilizan los métodos de microscopía electrónica de barrido o de transmisión. La obtención de la imagen mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se realiza de la siguiente manera: se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie del material,

la colisión de este haz primario contra la superficie genera un haz secundario formado por electrones o fotones, moléculas o iones de la superficie del material mediante un proceso de dispersión, de evaporación por bombardeo o de emisión. Finalmente el espectrómetro se encarga de detectar el haz secundario. En el caso de barrido analógico o en los sistemas digitales, se recibe una señal y los datos almacenados en una computadora mediante el tratamiento de señales se convierten en imágenes de la morfología del material. En este proceso se producen varias señales desde la superficie que son utilizadas en estudios de superficies, dichas señales pueden ser electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia rayos X y otros fotones de diversas energías [56]. En los instrumentos para microscopía electrónica la imagen se construye con la señal de los electrones retrodispersados y secundarios. En la figura 1-4 se muestra el análisis de espectrometría de superficies, donde un haz primario de electrones o fotones incide sobre una muestra y el haz reflejado formado por electrones secundarios permite obtener información de la superficie del material.

Figura 1- 4: Diagrama de la técnica de espectroscopía de superficies. El haz primario y el haz secundario pueden estar formados por fotones, electrones, iones o moléculas neutras [56].



El equipo utilizado para microscopía electrónica de barrido, se compone de un cañón de electrones, sistemas ópticos, lentes condensadoras, lentes magnéticas, bombas de vacío y detectores de rayos X o electrones. Cuando las muestras no son conductoras, como el caso del silicio o del fibrocemento, se requieren que su superficie se recubra con una película metálica fina (~10 nm) producida por evaporación por bombardeo o por evaporación al vacío [56].

1.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para estudiar el tamaño y la morfología de los materiales, con una mayor resolución que el microscopio óptico. Debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es), creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser un ordenador.

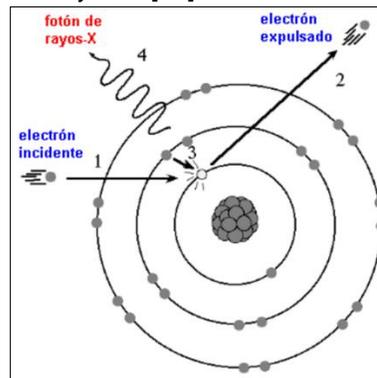
El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra [56].

1.3.5 Difracción de rayos X

▪ Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica analítica usada principalmente para el estudio de la estructura cristalina de los diferentes materiales [56]. Las líneas características de absorción y emisión que se observan en el átomo como consecuencia del bombardeo con el haz de rayos X, provienen de los saltos energéticos en que incurren los electrones más exteriores al núcleo del átomo, los llamados electrones de valencia. En la espectroscopía de rayos X los electrones utilizados para llevar a cabo el bombardeo poseen la energía suficiente para “perforar” a través de varias capas llegando hasta la capa más interior del átomo, la capa que corresponde al estado fundamental $n = 1$ o nivel K, como resultado de la colisión sale expulsado uno de los electrones situados en dicha capa. Al ocurrir esto, el átomo se encuentra en un estado inestable, con un “hueco” en su capa más próxima al núcleo y con las capas superiores repletas de electrones listos para descender y llenar el hueco, liberando energía en el proceso mediante la emisión de fotones de rayos X con una longitud de onda característica que depende del nivel de energía del cual provienen. La línea con la frecuencia más baja corresponderá a la transición de energía más baja, de $n = 2$ a $n = 1$, con un átomo de la segunda capa identificada con la letra L en la espectroscopía de rayos X que desciende a la primera capa para llenar el hueco como se observa en la figura 1-5. Esta línea es la línea designada como $K\alpha$. La siguiente línea para llenar el hueco en el estado corresponderá a la de un electrón que se encuentra en la siguiente capa más exterior, identificada con la letra M (número cuántico principal $n = 3$), esta línea es la línea designada como $K\beta$ [56].

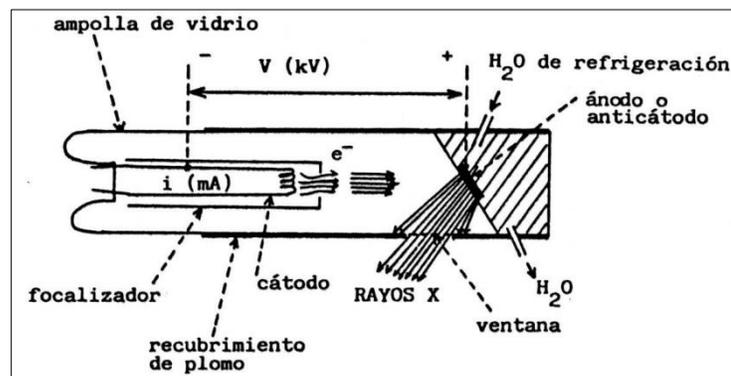
Figura 1- 5: Producción del fotón de rayos X [56].



- **Esquema de un tubo de rayos X**

En la figura 1-6 se muestran los elementos básicos de un tubo de rayos X, entre los que se destacan el filamento (cátodo) capaz de emitir electrones por calentamiento y un ánodo metálico, ambos están situados al interior de la ampolla de vidrio la cual se encuentra a alto vacío. El calentamiento del cátodo se logra haciendo pasar una corriente eléctrica a través de él. El filamento produce una emisión termo-iónica y estos electrones son acelerados mediante una diferencia de potencial en dirección hacia el ánodo, generando una colisión de alta energía que produce los rayos X (ver fig. 1-6) [56].

Figura 1- 6: Esquema de un tubo de rayos X [56].



- **Ley de Bragg**

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Para que haya difracción de rayos X se requiere que la separación entre las capas de átomos sea comparable con la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos de forma regular [56]. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ está dada por la ecuación (1-1) que representa la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-1)$$

De donde:

λ : Es la longitud de onda de la radiación incidente

d : Es la distancia interplanar

θ : Es el ángulo que forma la radiación incidente respecto a los planos

Los patrones de intensidad que se observan dependen del hecho de que el ángulo de dos rayos cualesquiera reflejados de los planos discretos de los átomos de cristal salgan reflejados en fase, dando lugar a una interferencia constructiva que aumenta la intensidad de la señal, o que salgan reflejados fuera de fase, dando lugar a una interferencia destructiva de la señal.

- **Estudio estructural por difracción de rayos X de polvos procesados por molienda mecánica**

En el proceso de molienda mecánica las colisiones entre el medio de molienda y el contenedor permiten que los polvos sufran deformaciones mecánicas, soldaduras y fracturas en frío. Lo anterior genera en el material defectos cristalinos como un aumento en la densidad de dislocaciones y microdeformaciones, que cuando alcanzan el valor máximo se llega a un estado de refinamiento estructural mediante la disminución del tamaño de grano para obtener nanoestructuras [56]. Mediante el método de Williamson-Hall se estudia la evolución microestructural de mezclas de polvos. Dicho método se basa en el análisis del ancho medio (w) de los perfiles de difracción de los planos cristalográficos [56]. Durante la molienda mecánica los planos de difracciones experimentan variaciones ya que el material sufre deformaciones plásticas en frío, fallas de apilamiento y aumento de microdeformaciones, dichos perfiles de difracción pueden cambiar su forma, ancho medio y pueden ser desplazados a ángulos diferentes [56].

1.3.6 Isotermas de absorción y desorción de nitrógeno por método BET

La teoría de Brunauer–Emmett–Teller (BET) explica la absorción física de las moléculas de un gas sobre la superficie de un sólido y sirve como base de una importante técnica de análisis para la medición del área de superficie específica de los materiales. La teoría BET se aplica a los sistemas de adsorción multicapa y generalmente utiliza gases de prueba

que no reaccionan químicamente con las superficies del material como adsorbentes para cuantificar el área de superficie específica. Por esta razón, el análisis BET estándar se realiza con mayor frecuencia a la temperatura de ebullición de N_2 (77 K). También se utilizan adsorbentes de sondeo adicionales, aunque con menor frecuencia, lo que permite la medición del área superficial a diferentes temperaturas y escalas de medición. Estos han incluido argón, dióxido de carbono y agua. El área de superficie específica es una propiedad dependiente de escala, sin ningún valor verdadero único de área de superficie específica definible, y así las cantidades de área de superficie específica determinada mediante la teoría BET pueden depender de la molécula de adsorbato utilizada y su sección transversal de adsorción [58].

1.3.7 Ensayo de tensión para las placas de fibrocemento

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. El ensayo se realiza aplicando una fuerza F (carga) sobre un determinado material. Este ensayo es utilizado para medir la resistencia de un material cuando es sometido a la acción de una fuerza. Esta prueba consiste en deformar una probeta de ensayo por fuerza de tensión, para conocer propiedades mecánicas como la resistencia, rigidez y ductilidad [59].

- **Esfuerzo y deformación ingenieriles**

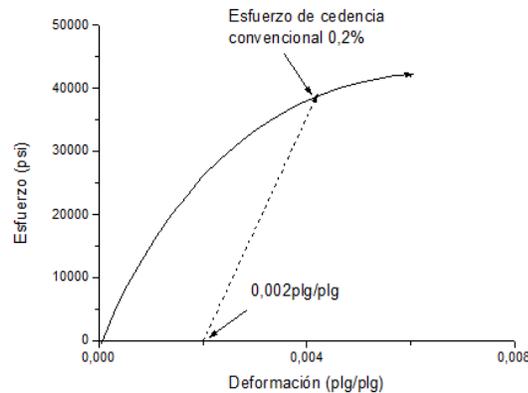
Un material es sometido a un esfuerzo sufrirá una deformación, el esfuerzo y la deformación ingenieril se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Esfuerzo} \quad \sigma = \frac{F}{A_0} \quad [\text{N/mm}^2 = \text{MPa}] \quad (1-2)$$

$$\text{Deformación} \quad \varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad \left(\frac{\text{mm}}{\text{mm}}\right) \quad (1-3)$$

Donde A_0 es el área original de la sección transversal de la probeta antes de iniciarse el ensayo, l_0 es la distancia original entre marcas calibradas y l es la distancia entre las mismas después de haberse aplicado la fuerza F .

En la figura 1-7 se muestra la curva Esfuerzo-Deformación, que se utiliza para registrar los resultados del ensayo de tensión y permite obtener información de las propiedades mecánicas de un material como su resistencia, rigidez y ductilidad. [59].

Figura 1- 7: Gráfica de esfuerzo en función de la deformación, para el Hierro fundido gris [59].

▪ Ensayo de Flexión

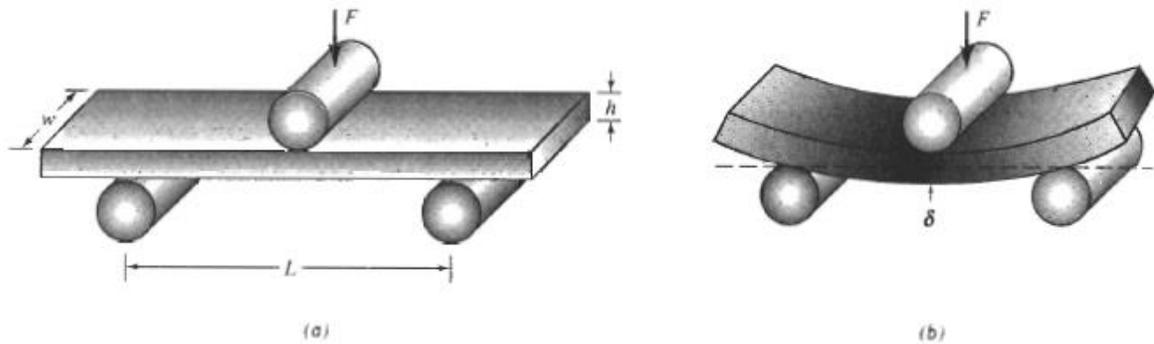
En los materiales dúctiles, la curva esfuerzo-deformación generalmente pasa por un valor máximo, este esfuerzo máximo es la resistencia del material a la tensión. La falla ocurre a un esfuerzo menor después de que el encuellamiento ha reducido el área de la sección transversal que soporta la carga. Por otro lado, los materiales con poca ductilidad (frágiles) como el fibrocemento, la falla ocurre a la carga máxima donde la resistencia a la tensión y la resistencia a la ruptura son las mismas. En muchos materiales frágiles el ensayo de flexión se realiza aplicando la carga en tres puntos lo que causa la flexión del material. Sobre una probeta actúa una fuerza que provoca tensión sobre su superficie y es opuesta al punto medio de la misma, en este punto se iniciará la fractura del material como se muestra en la figura 1-8.

La resistencia a la flexión o módulo de ruptura del material se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Resistencia a la flexión} = \frac{3FL}{2wh^2} \quad (1-4)$$

Donde F es la carga a la fractura, L la distancia entre los dos puntos de apoyo, w es el ancho de la probeta, y h es su altura.

Figura 1- 8: (a) Ensayo de flexión utilizado para medir la resistencia de materiales frágiles, y (b) deflexión durante la flexión de la probeta. Tomado de Ciencia e ingeniería de los materiales [59].



▪ Módulo de Elasticidad - Módulo de Young

El módulo de elasticidad (E) es una medida de rigidez del material. Un material rígido, con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica [49], [59]. Este módulo se puede hallar calculando la pendiente de la porción inicial lineal de la gráfica de esfuerzo versus deformación (ver figura 1-7). El módulo de Young se calcula con la ley de Hooke para materiales sólidos, mediante la siguiente fórmula:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1-5)$$

Donde:

σ es el esfuerzo ejercido sobre el área de la sección transversal del elemento (esfuerzo = fuerza/área).

ϵ es la deformación unitaria entendida como la relación entre el cambio de longitud con respecto a la longitud inicial.

1.3.8 Densidad y absorción

▪ Densidad

Se define como la cantidad de materia contenida en un volumen dado de espacio, siendo la masa y el volumen propiedades generales o extensivas de la materia. Se expresa como:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1-6)$$

Donde ρ , m y V corresponden a la densidad, masa y volumen de una sustancia respectivamente. La densidad del cemento desempeña un papel significativo en su producción y funcionamiento. Los minerales crudos se calientan en hornos enormes para promover cambios químicos en éstos, obteniendo el “clinker”. Los pasos finales en la fabricación del cemento implican la molienda y el mezclado, los cuales producen ese polvo fino o cemento. El cemento se muele hasta una finura determinada puesto que este tamaño de partícula influye en su cinética de hidratación y en el desarrollo de la resistencia. La reducción de los tamaños de partícula promedio, produce generalmente una mayor resistencia.

- **Absorción**

La absorción, es el incremento en la masa del agregado debido al agua en los poros del material, pero sin incluir el agua adherida a la superficie exterior de las partículas. Se obtiene generalmente después de haber sometido al material a una saturación durante 24 horas a alta temperatura, cuando ésta termina se procede a secar superficialmente el material, y por diferencias de masa se logra obtener el porcentaje de absorción con relación a la masa seca del material.

2.Desarrollo experimental

El desarrollo experimental de esta investigación se dividió en tres partes. La primera fase corresponde a la obtención de la sílice a partir de la cascarilla de arroz y la descripción de los ensayos de caracterización de estos materiales. La segunda corresponde a la elaboración de las placas de fibrocemento y a los métodos de investigación utilizados para el estudio de las placas

2.1 Fase 1: Obtención de micropartículas y nanopartículas de sílice

2.1.1 Materiales

Para la obtención de microsílíce y nanosílíce se utilizó la cascarilla de arroz blanco cultivado en la zona central de Colombia (Tolima en junio de 2016). Para el tratamiento químico se utilizó agua destilada y ácido sulfúrico H_2SO_4 , ácido nítrico HNO_3 o ácido clorhídrico HCl . Los ácidos fueron comprados en la empresa Bioquigen Ltd., de Colombia.

2.1.2 Síntesis de microsílíce y nanosílíce

- **Incineración de la cascarilla de arroz**

Para la reducción de la cascarilla de arroz a ceniza se lavó cuatro veces con agua destilada para remover impurezas y contaminantes y se dejó secar en el horno a $100^{\circ}C$ durante 3 horas. Posteriormente se llevó al horno donde se subió la temperatura a una velocidad de $5^{\circ}/min$ hasta alcanzar $500^{\circ}C$ y se mantuvo isoterma durante una hora para eliminar material orgánico. Se incrementó la temperatura hasta alcanzar $700^{\circ}C$ y se mantuvo isoterma durante una hora, para aumentar la cantidad de óxido de sílice mediante la reducción de los materiales carbonosos [11].

- **Eliminación de impurezas inorgánicas**

La ceniza obtenida se sometió a un proceso químico de lixiviación que permite la reacción química entre el ácido y las impurezas metálicas; luego estos metales reaccionados son lixiviados de la solución ácida mediante un lavado con agua destilada y la filtración [60]. Por cada 15.0 g de ceniza se agregaron 250 mL (1.0M) de ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico (HCl, HNO₃ o H₂SO₄) respectivamente y se mezcló en un agitador magnético durante 1 hora a una temperatura de 90°C. La pasta resultante se lavó cinco veces con agua destilada, se filtró y se secó en un horno convencional a 100°C durante 3 horas. Después del proceso de lixiviación se obtiene un polvo blanco con alto contenido de sílice. En la figura 2-1 se muestra la transformación de la cascarilla de arroz hasta obtener la sílice por medio del tratamiento térmico y químico.

Figura 2- 1: Transformación de la cascarilla de arroz en ceniza con alto contenido de sílice después del tratamiento térmico y lixiviación ácida, a) cascarilla de arroz, b) ceniza de la cascarilla de arroz, c) ceniza blanca con alto contenido de sílice.



- **Molienda mecánica**

Micropartículas de sílice

Para la obtención de las micropartículas de sílice se utilizó el molino de jarras de modelo unificado 753RM, comercializado por U.S. Stoneware, equipado con un tambor de material cerámico y como elementos de molienda cilindros de cerámica con 20 mm de diámetro, se empleó una relación 10:1 (cilindros:muestra) a una frecuencia de 100 rpm. Las muestras se prepararon con diferentes tiempos de molienda y se comparó con una muestra control. En la tabla 2-1 se indican las condiciones experimentales de esta molienda.

Tabla 2- 1: Condiciones experimentales de la molienda mecánica de baja energía de las partículas de microsilíce.

Muestra (ceniza)	Tiempo de molienda (h)	Nomenclatura
1	0	S-0
2	18	S-18
3	36	S-36
4	72	S-72

Nanopartículas de sílice

Para la preparación de la nano-sílice se utilizó el molino Gear-Drive 2-Liter Planetary Ball Mill equipado con un tambor de aluminio de alta densidad y como medio de molienda se utilizaron esferas de 8 mm de diámetro. La relación bolas:polvo fue de 20:1 y el ensayo se hizo a una frecuencia de 600 rpm. Se prepararon muestras con diferente tiempo de molienda y se compararon con una muestra control. La tabla 2-2 muestra las condiciones experimentales de este proceso.

Tabla 2- 2: Condiciones experimentales de la molienda de alta energía de las nanopartículas de sílice.

Muestra (Ceniza)	Tiempo de molienda (h)	Frecuencia (rpm)	Etiqueta
1	0	0	S-0
2	1	600	S-1
3	3	600	S-3

2.1.3 Caracterización de la cascarilla de arroz, la ceniza y la sílice

▪ Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis de las propiedades térmicas de la cascarilla de arroz se realizaron en el equipo TGA Q500 (TA Instruments, USA), equipado de una termobalanza con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{g}$. Se utilizaron muestras de cascarilla de masa $6,50 \pm 0,10 \text{ mg}$ en charolas de platino. La muestra se sometió a una rampa de temperatura controlada de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 800°C , bajo una atmósfera de aire con flujo de $60 \text{ ml}/\text{min}$. Los datos de TG fueron procesados por medio del software Universal Analysis 2000 TA. Las

diferentes etapas de la degradación y la máxima tasa de reacción se determinaron con la ayuda de la derivada de la curva (DTGA).

- **Análisis por fluorescencia de rayos X (XRF)**

La composición química de la ceniza se obtuvo por medio de la Fluorescencia de Rayos X. Para el análisis, las muestras de ceniza fueron secadas a 105°C por un periodo de 12 horas. Posteriormente las muestras en polvo se mezclaron con cera espectrométrica (Merck & Co.) en una relación *muestra:cera* de 10:1. La pasta resultante se homogenizó por medio de agitación y se compactó para generar una pastilla de 37 mm de diámetro para la medición posterior. El análisis semicuantitativo se realizó con el software SemiQ haciendo 11 barridos con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra, excluyendo los elementos más livianos (H, C, Li, Be, B, N, O) y elementos transuránicos. El equipo utilizado es un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips equipado con tubo de rodio con una potencia máxima de 4 kW. El equipo tiene una sensibilidad de 200 ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos. Para este análisis se evaluó la efectividad de ácidos como HCl, HNO₃ o H₂SO₄ en la remoción de óxidos metálicos y se comparó con una muestra control, la cual no fue sometida al tratamiento químico. Los ensayos se hicieron por duplicado para cada muestra.

- **Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Para el estudio de la morfología de la ceniza de cascarilla y de las partículas de sílice, se usó el equipo SEM JEOL JSM 5910 LV, con un rango de amplificación desde 100X hasta 80000X en ambiente de alto vacío con voltajes de 15.00 kV. Para las medidas de la ceniza fue necesario depositar una capa de oro con el fin de hacer las muestras conductoras. Previo al análisis las muestras se fijaron en porta-muestras de cobre sostenidas sobre cinta adhesiva de carbón.

- **Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Para el estudio de la morfología y determinar el tamaño de las nanopartículas de sílice, se obtuvieron las imágenes con el microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai T12 con un voltaje de aceleración de 120 kV. Las nanopartículas de sílice se depositaron sobre una

rejilla soportada en una película de carbono. El programa computacional (Image J) fue empleado para determinar el tamaño medio de partícula.

- **Análisis estructural por Difracción de Rayos X (XRD)**

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para identificar las fases presentes de la ceniza. Las muestras se pulverizaron y se tamizaron para obtener un polvo homogéneo. Los patrones de difracción fueron obtenidos utilizando el equipo difractómetro RIGAKU, MINIFLEX II, Operado a temperatura ambiente, equipado con una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$), y fuente de rayos X a 30 kV y 15 mA, el barrido se realizó entre 5° y 70°, en escala de 2 theta y con un barrido de paso de 0.02 grados/s.

- **Determinación del área superficial por BET**

El área superficial (S_{BET}) de las nanopartículas se determinó por medio de mediciones en isotermas de absorción/desorción de nitrógeno. Los datos se obtuvieron en el equipo Micromeritics ASAP 2020. Previo al análisis, las muestras fueron calentadas a 100°C durante 24 horas. El área de superficie específica de las muestras preparadas se estimó mediante el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) utilizando datos de isotermas de adsorción de N₂. El análisis se hizo tomando 5 puntos a presión relativa entre 0.05-0.30 a 300°C con una presión de 3 μmHg .

2.2 Fase 2: Elaboración de placas de fibrocemento adicionadas con micropartículas y nanopartículas de sílice

2.2.1 Materiales

Para elaborar las placas de fibrocemento se utilizó la siguiente materia prima: cemento, nanosílice, celulosa, fibra de polivinil alcohol (PVA), bentonita y carbonato (ver figura 2-2).

Figura 2- 2: Materia prima utilizada para la elaboración de las placas de fibrocemento: a) cemento, b) nanosílice, c) celulosa, d) fibra PVA, e) bentonita y f) carbonato.



El cemento es Portland Ordinario tipo III producido por Cementos Argos S.A. de Colombia. La celulosa tiene una consistencia del 3,80% y un grado Schopper-Riegler de 65% y es producida por la empresa Arauco de Chile. La bentonita es comercializada por la empresa Bentucol de Colombia. El carbonato que es un ésteres con grupo R-O-C(=O)-O-R' tiene una pureza del 97.28% y la fibra PVA de 6 mm de grosor es producida por la empresa Hegeler & Shone de Alemania. La composición química del cemento está especificada en la ficha técnica entregada por la empresa de Cementos Argos S.A (tabla 2-3).

Tabla 2- 3: Composición química elemental del cemento.

Elemento	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	Na ₂ O ₃	Otros
(%)	20.25	64.10	0.35	0.31	2.48	4.15	3.56	0.09	2.01	0.10	0.10

Pérdidas por ignición 2.20% y el contenido de cal libre fue del 0.30%

2.2.2 Elaboración de las muestras

Las placas de fibrocemento fueron adicionadas con diferentes porcentajes de micropartículas o nanopartículas de sílice para evaluar sus propiedades mecánicas como

la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad y propiedades físicas como la densidad, absorción, morfología y microestructura. Los porcentajes definidos de adición de nanosílice o microsílice a las placas de fibrocemento fueron de 0, 3, 5 y 7% respecto a la cantidad total de cemento utilizado en este estudio.

El objetivo de esta investigación fue analizar el efecto de la adición de las nanopartículas y de las micropartículas sobre el desempeño funcional de las placas y determinar cuál es el porcentaje de adición óptimo de las mismas y cuál de los dos tipos de adiciones tiene un efecto más positivo sobre las propiedades del fibrocemento. La caracterización mecánica y física de las briquetas se realizó a los 28 días de curado, donde se analizaron las variables de respuesta como la resistencia a la tensión, módulo de elasticidad, densidad, absorción, propiedades térmicas, microestructura y morfología.

Los componentes del fibrocemento se mezclaron en la siguiente proporción: carbonato 14.36%, celulosa 3.1%, bentonita 1.63%, fibra PVA 1.92% y cemento 79.0%; mientras que la cantidad de microsílice o nanosílice se calculó a partir de la cantidad total de cemento, utilizando los porcentajes de 0, 3, 5 y 7% respectivamente. Las briquetas se elaboraron con una masa total de 400 gramos de masa seca. En la tabla 2-5 se muestra la cantidad de material utilizado para cada uno de los ensayos.

Tabla 2- 4: Materia prima utilizada para la elaboración de las placas de fibrocemento.

Etiqueta	NS-0	NS-3	NS-5	NS-7	MS-3	MS-5	MS-7
% Nanosílice	0%	3%	5%	7%	0%	0%	0%
% Microsílice	0%	0%	0%	0%	3%	5%	7%
Cemento (g)	316.00	306.61	300.29	293.97	306.61	300.29	293.97
Carbonato (g)	57.47	57.47	57.47	57.47	57.47	57.47	57.47
Fibra PVA (g)	7.66	7.66	7.66	7.66	7.66	7.66	7.66
Celulosa (g)	306.51	306.51	306.51	306.51	306.51	306.51	306.51
Bentonita (g)	6.51	6.51	6.51	6.51	6.51	6.51	6.51
Nanosílice (g)	0	9.48	15.80	22.13	0	0	0
Microsílice (g)	0	0	0	0	9.48	15.80	22.13

Los materiales se mezclaron de acuerdo a la norma ASTM C-305 [61] hasta obtener una pasta homogénea y moldeable, en la figura 2-3 se muestra un diagrama de flujo con el proceso de elaboración de las placas de fibrocemento adicionadas con micro y nanopartículas de sílice. La relación agua/cemento es de tipo másica y se mantuvo en 0.24. A continuación se compactaron las placas con dimensiones de 150 mm x 200 mm x 10 mm y se dejaron reposar en una cámara para permitir el curado durante 28 días. En la figura 2-4 se observa una imagen de las briquetas fabricadas en este estudio. Transcurridos los 28 días de curado las muestras se sometieron a ensayos mecánicos y físicos.

Figura 2- 3: Diagrama de flujo del proceso de elaboración de las placas de fibrocemento.

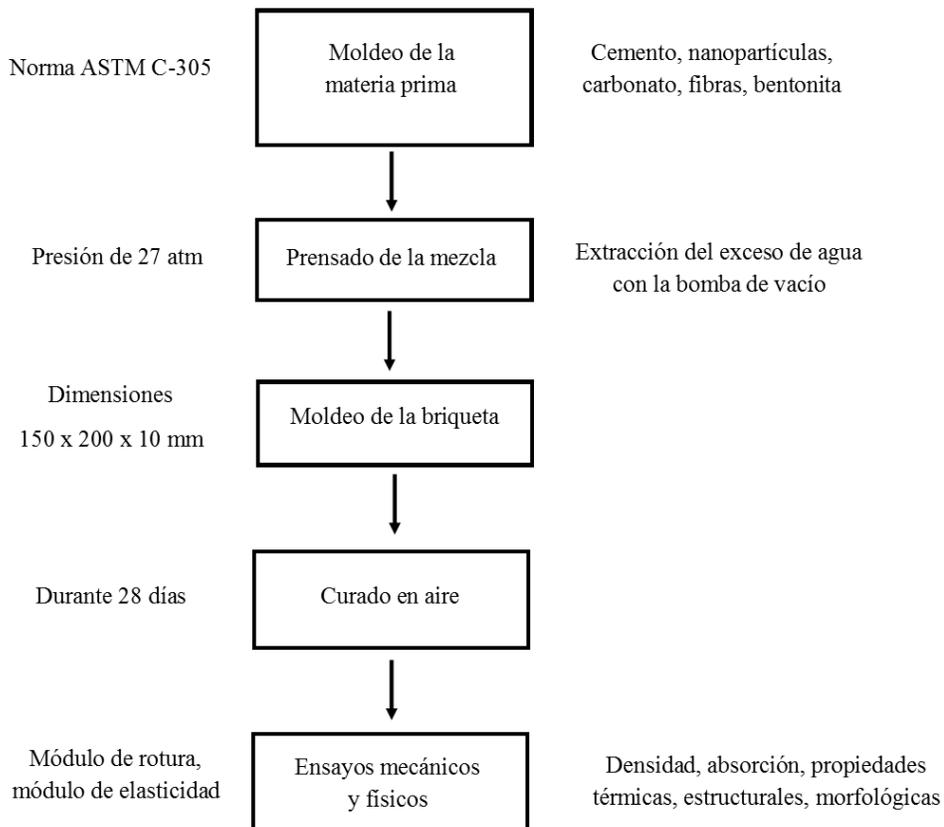


Figura 2- 4: Briqueta de fibrocemento adicionada con nanopartículas de sílice.



2.2.3 Caracterización de las placas de fibrocemento adicionadas con nanopartículas de sílice

Caracterizar las partículas del cemento es complicado debido a su tamaño, formas complejas y la presencia de multifases naturales. Por lo cual, para caracterizarlo al igual e identificar sus componentes mineralógicos se usan técnicas como: microscopía electrónica, difracción de rayos X y análisis térmico, entre otras. Una precisa caracterización debería servir para una mejor predicción del comportamiento del cemento y para un modelamiento más real del desarrollo microestructural [62].

- **Análisis de propiedades mecánicas mediante el ensayo de tensión**

Este análisis se realizó a los 28 días de curado de las placas y se hizo de acuerdo con la norma ASTM C 293 [63]. Para este ensayo se utilizó el equipo W+b (Walter Bai Ag) de referencia CH-8224 Lohningen Switzerland. La muestra se ubica sobre dos soportes paralelos separados una distancia de 150 mm (spam). Se aplica la carga paralelos a los apoyos con una velocidad constante de 0.05 kN/s. Con ayuda del Software Proteus Versión 14.1.0 y con el tratamiento matemático de los datos se determinó la resistencia a

la flexión y el módulo de elasticidad de las placas. Los ensayos se hicieron por triplicado para cada muestra. El montaje y la imagen del equipo se esquematizan en la figura 2-5.

Figura 2- 5: Equipo W+b (Walter Bai Ag) para realizar el ensayo de tensión de las placas.



- **Densidad y absorción**

Posterior al ensayo de tensión se recortan las placas en trozos de 100x75x10 mm, para medir la densidad y la absorción. Para la calcular la densidad se sumergen las placas en agua durante 24 horas. Después de este tiempo la probeta se encuentra completamente saturada de agua y se retira del agua para registrar su peso húmedo, y el peso aparente; posteriormente se llevan al horno durante 24 horas a 100°C para eliminar la humedad de la muestra y se registra su peso seco. La densidad relativa de las placas de fibrocemento se calcula de acuerdo al proceso estandarizado por la empresa con base en el libro “Chrysotile asbestos test manual” usando la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\text{Peso}_{\text{seco}}}{\text{Peso}_{\text{humedo}} - \text{Peso}_{\text{aparente}}} \quad (2-1)$$

Con los datos tomados para el cálculo de la densidad del producto terminado y con la expresión 2-2 se determina el porcentaje de absorción de las placas

$$\% \text{ absorción} = \frac{\text{Masa húmeda} - \text{Masa seca}}{\text{Masa seca}} * 100 \quad (2-2)$$

3. Resultados y Discusión – Parte 1

Obtención de las nanopartículas de sílice

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de la cascarilla de arroz, la ceniza, las micropartículas y nanopartículas de sílice. Las técnicas utilizadas fueron las de análisis termogravimétrico, microscopía electrónica, difracción de rayos X e isothermas de absorción de nitrógeno y el método de fluorescencia de rayos-X.

3.1 Propiedades térmicas por análisis termogravimétrico

3.1.1 Análisis térmico de la cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz es un material orgánico compuesto que sufre descomposición al ser sometido a procesos de calentamiento. La técnica de análisis termogravimétrico TGA es muy útil para monitorear este proceso. Mientras la muestra se calienta se registra la pérdida de masa que ocurre por descomposición. La figura 3-1 muestra las curvas de TGA donde se registra la pérdida de masa durante el calentamiento cascarilla como función de la temperatura y también su derivada DTGA (dm/dT) que da la tasa de cambio de la pérdida de masa.

Las curvas TGA y DTGA permiten identificar tres eventos característicos en el proceso de descomposición. Los eventos fueron delimitados con la ayuda de los picos en la derivada DTGA. El evento 1 abarca desde temperatura ambiente hasta 140°C, el evento 2 entre 150 y 350°C y el evento 3 entre 350 y 500°C. En la primera fase (deshidratación), la curva muestra una pérdida inicial de masa a partir de 25°C; esto se debe a la eliminación de agua fisisorbida por la porosidad de la cascarilla, el agua enlazada por tensión superficial y

también la eliminación de volátiles ligeros [64]. Esta pérdida equivale a 5.87% de la masa inicial, y corresponde a la humedad de la muestra [64]. En la segunda fase denominada la zona de pirolisis activa, identificado según el pico más prominente en DTGA, se eliminó la mayor parte del componente orgánico de la cascarilla, en esta etapa se descomponen la hemicelulosa y la celulosa. Durante este proceso el carbono y el hidrogeno son removidos durante la descomposición de estos componentes orgánicos, también vapores condensables como el ácido acético, el metanol, el alquitrán y gases incondensables (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 y H_2O) son liberados [25], [65]. En esta etapa se eliminó 48.05% de la masa de la muestra. El tercer rango importante de pérdida de masa se identifica como la zona de pirolisis pasiva y corresponde al proceso de combustión de la lignina y de residuales volátiles que quedaron de las etapas anteriores [26], [25]; en este evento se descompuso el 20.14% de la muestra. A una temperatura superior a 550°C el termograma muestra que la masa es estable, lo cual indica que se ha llegado a la parte inorgánica de la muestra y se finaliza el proceso de descomposición. Finalmente se obtiene un residuo que corresponde al 25.57% de la masa inicial. El residuo está constituido principalmente por silicio y otros componentes inorgánicos minoritarios como se reporta más adelante en el análisis XRF [26]. Los resultados de TGA y DTGA se resumen en la tabla 3-1.

Figura 3- 1: Curvas TGA y DTGA de la cascarilla de arroz a una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire.

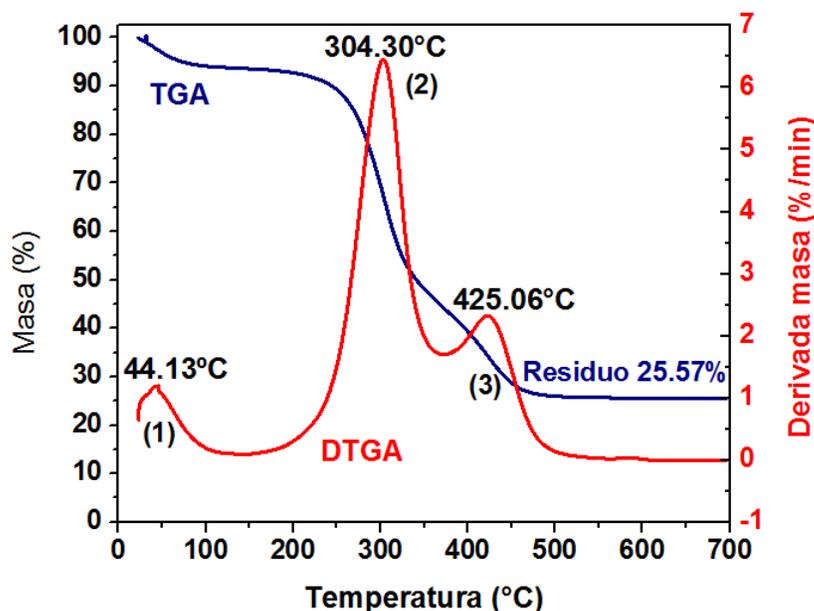


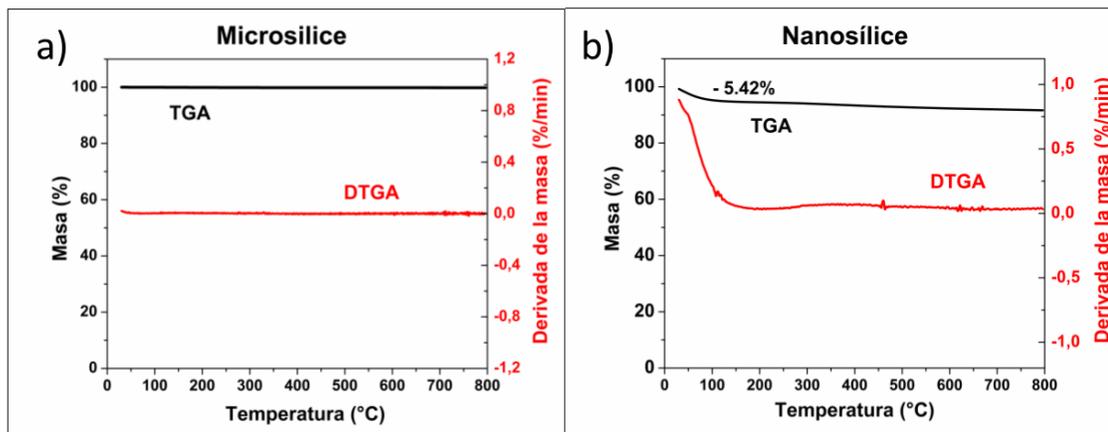
Tabla 3- 1: Resumen de los resultados TGA y DTGA de la cascarilla de arroz utilizada en este estudio.

Evento	TGA		DTGA	Descomposición
	Rango de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Temperatura del pico máximo (°C)	
1	25-140	5.87	44.13	1- Mezcla/Agua
2	150-350	48.05	304.30	2- Hemicelulosa y celulosa
3	350-500	20.14	425.86	3. Lignina

Como muestran los datos de la tabla 3-1, la combustión del material orgánico de la cascarilla de arroz inicia con la descomposición de la hemicelulosa, seguido de la celulosa y de la lignina. Los volátiles gaseosos son liberados por estos materiales orgánicos durante su descomposición térmica, mientras que el producto final del proceso de combustión es una ceniza rica en sílice. Estos resultados coinciden con los estudios reportados por Mansaray et al. [64], quienes encontraron que los tres principales constituyentes de los materiales lignocelulósicos (hemicelulosa, celulosa y lignina) son químicamente activos y se descomponen termoquímicamente en el rango de temperatura entre 150 y 500°C. También reportaron que la hemicelulosa es que la inicia primero su descomposición en el rango entre 150 y 350°C, seguido de la celulosa entre 275 y 350°C. Además que estos dos componentes son los que aportan principalmente a la formación de los compuestos volátiles como el alquitrán de madera, la cetona y el metanol que se evaporan cuando absorben gran cantidad de calor. Mientras que la lignina cuya descomposición se da entre 250 y 500°C es la responsable de la porción de carbono del producto.

3.1.2 Análisis térmico de la microsílíce y nanosílíce

Las micropartículas y nanopartículas de sílice obtenidas a partir de la molienda mecánica también fueron estudiadas por análisis de termogravimetría con el fin de evaluar la estabilidad térmica del material cuando es sometido a un aumento de temperatura. En la figura 3-2 se muestra las curvas de TGA y también su derivada DTGA para las micropartículas y nanopartículas de sílice.

Figura 3- 2: Curvas TGA y DTGA, a) microsílíce y b) nanosílíce.

Del termograma de la figura 3-2 (a) se aprecia que la muestra de microsílíce no tuvo pérdida de masa durante el calentamiento, esto indica la estabilidad de este material. Sin embargo en la figura 3-2 (b) se observa que las nanopartículas de sílice presentaron una pérdida inicial de masa de 5.42% del total de la masa entre 25 y 160°C, lo cual puede ser atribuido a humedad originada por la porosidad de la muestra. Cabe destacar que tal porosidad podría ser inducida por el aumento de área superficial asociada con la disminución del tamaño de partícula a una escala nanométrica.

3.2 Análisis de impurezas inorgánicas por XRF

Los elementos inorgánicos tienen un efecto sustancial en la calidad y pureza de la sílice obtenida a partir de la cascarilla de arroz. Por consiguiente, fue necesario tratar la cascarilla con soluciones ácidas para disminuir su cantidad de impurezas metálicas y obtener polvos de sílice altamente puros. La composición química elemental de la ceniza sin tratamiento y con el tratamiento de lixiviación con ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico se obtuvo mediante la Fluorescencia de Rayos X (XRF). Los resultados se encuentran en la tabla 3-2. De acuerdo con estos resultados las muestras de ceniza lixiviadas con ácido presentan mayor pureza, esto se ve reflejado en mayor porcentaje de sílice y una reducción de impurezas. El efecto del tratamiento químico con estos solventes es convertir los elementos metálicos en iones solubles y mediante el proceso de lavado y filtrado se eliminaron de la ceniza. Antes del tratamiento químico la ceniza tenía una pureza del 93.38% y después del tratamiento químico la pureza aumentó al 98.22%, esto indica que se eliminaron impurezas representadas principalmente en óxidos metálicos. Con relación

a la efectividad del solvente para remover impurezas se puede inferir que el tratamiento con cualquiera de los tres ácidos es igual de efectivo.

Tabla 3- 2: Resultados de la composición química elemental de la ceniza con y sin tratamiento químico

Elemento y/o compuesto	Ceniza sin tratamiento químico (%)	Ceniza lixiviada con ácido sulfúrico (%)	Ceniza lixiviada con ácido nítrico (%)	Ceniza lixiviada con ácido clorhídrico (%)
SiO ₂	93.39 ± 0.02	98.22 ± 0.02	98.47 ± 0.04	98.48 ± 0.01
CaO	0.69 ± 0.02	0.27 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.25 ± 0.01
K ₂ O	0.68 ± 0.01	0.71 ± 0.01	0.63 ± 0.01	0.60 ± 0.01
P ₂ O ₅	0,59 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.06 ± 0.01
MgO	0,26 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.21 ± 0.01
Al ₂ O ₃	0.21 ± 0.03	0.14 ± 0.02	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.01
MnO	0.14 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01
Fe ₂ O ₃	0.09 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.01
SO ₃	0.07 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01
Na ₂ O ₃	0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.00
Otros	0.07 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01

Los resultados indican que la eliminación de estos óxidos mediante lixiviación ácida producen una ceniza de color blanca rica en sílice [66], como se observa en las fotografías de la figura 2-1(b-c).

3.3 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido

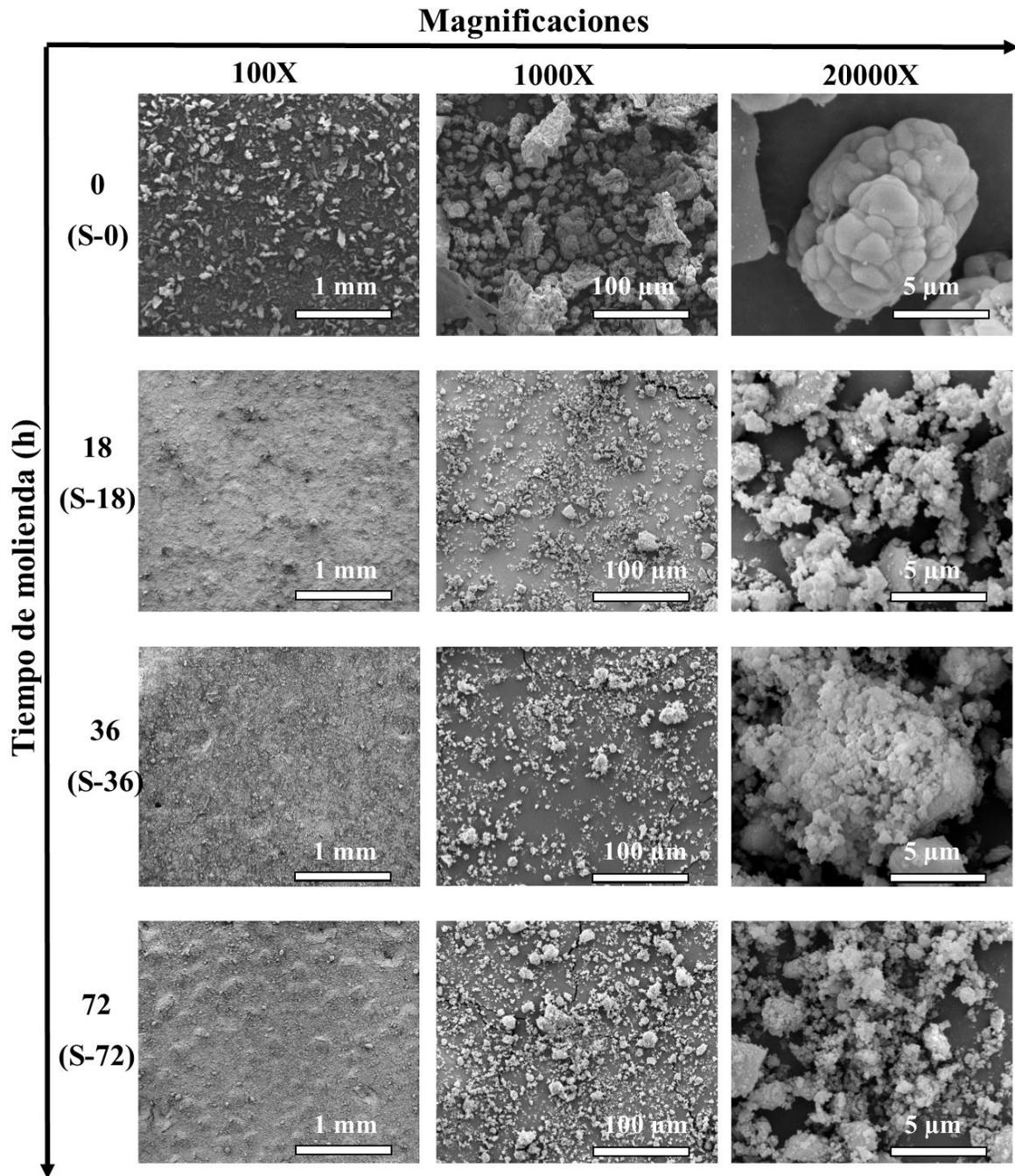
Después del tratamiento químico, las muestras fueron sometidas a molienda mecánica de alta y baja energía. Por medio de la técnica SEM se estudió la morfología de las micropartículas y nanopartículas obtenidas.

3.3.1 Morfología de las micropartículas de sílice

La técnica SEM permitió observar las diferencias morfológicas y el tamaño de partícula originadas en la sílice según los distintos tiempos de molienda 0, 18, 36 y 72 h (muestras S-0, S-18, S-36 y S-72), en el molino de baja energía a una velocidad de 100 rpm. En la figura 3-3 se presentan las micrografías de las 4 muestras tomadas a 100, 1000 y 20000 magnificaciones respectivamente.

Las imágenes SEM de la figura 3-3 indican que la molienda mecánica es efectiva para la reducción del tamaño de grano de las partículas de sílice. El efecto del tiempo de molienda fue evidenciado en la reducción del tamaño de partículas de la sílice hasta nivel sub-micrométrico. Adicionalmente se aprecia que la muestra control (0 horas de molienda) presenta granos de mayor tamaño, incluso con aglomerados de partículas que alcanzan a medir aproximadamente 10 micras. Cuando el tiempo incrementa de 18 a 72 horas el tamaño de partícula decreció significativamente. Una vista más detallada de las muestras S-18, S-36 y S-72 se muestran en la figura 3-4.

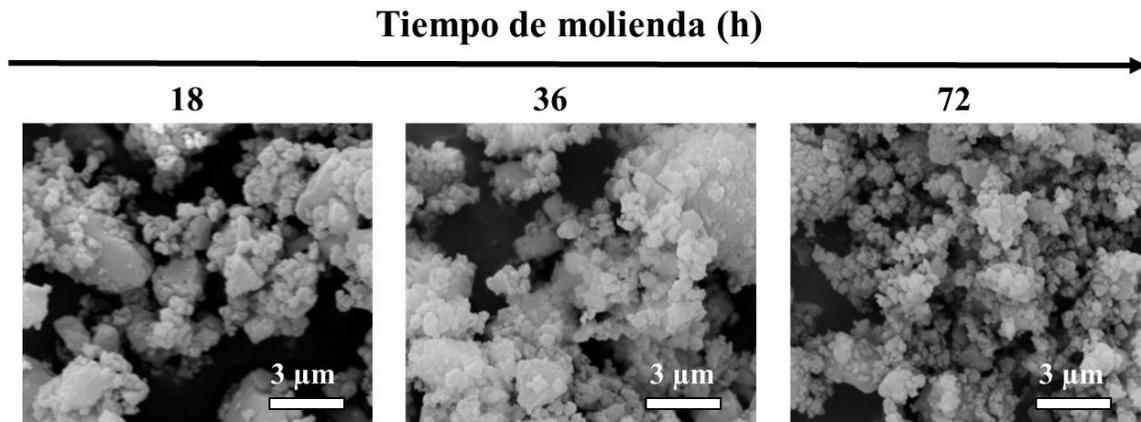
Figura 3- 3: Micrografías SEM a 100, 1000 y 20000 magnificaciones de las muestras de ceniza lixiviadas con ácido nítrico, para diferentes tiempos de molienda.



En la figura 3-4 se presentan las micrografías tomadas a 40000X de las 3 muestras S-18, S-36 y S-72. La muestra con 72 horas de molienda es la que presenta la menor granulometría. Para tiempos de 18 y 36 horas las partículas alcanzan un tamaño hasta de 3 micras, mientras que la de 72 horas presenta una granulometría más fina con tamaños

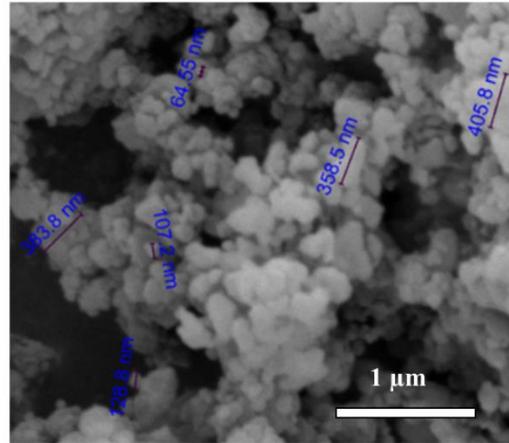
que incluso son menores a 1 micra. Roshaida et al., 2011 [67] reportaron observaciones similares.

Figura 3-4: Micrografías SEM a 40000 magnificaciones de las muestras de sílice a diferentes tiempos de molienda mecánica.



Para una mejor visualización de los tamaños de partícula en la figura 3-5 se muestra las dimensiones de las partículas de ceniza lixiviada con ácido nítrico tomadas a 80000X y cuyo tiempo de molienda fue 72 horas. Se destaca que el tamaño de partículas es menor a 1 micra, incluso hay presencia de aglomerados de nanopartículas de sílice, este fenómeno se debe a fuerzas de atracción electrostática o de Van der Waals, como fue reportado también por Ruksudjarit et al., 2008 [68]. Estos resultados muestran claramente que el molino de baja energía logró disminuir el tamaño de partícula obteniendo micropartículas e incluso aglomerados de nanopartículas de sílice.

Figura 3- 5: Micrografías SEM a 80000 magnificaciones de las muestras de ceniza lixiviadas con ácido nítrico y sometida 72 horas de molienda mecánica.

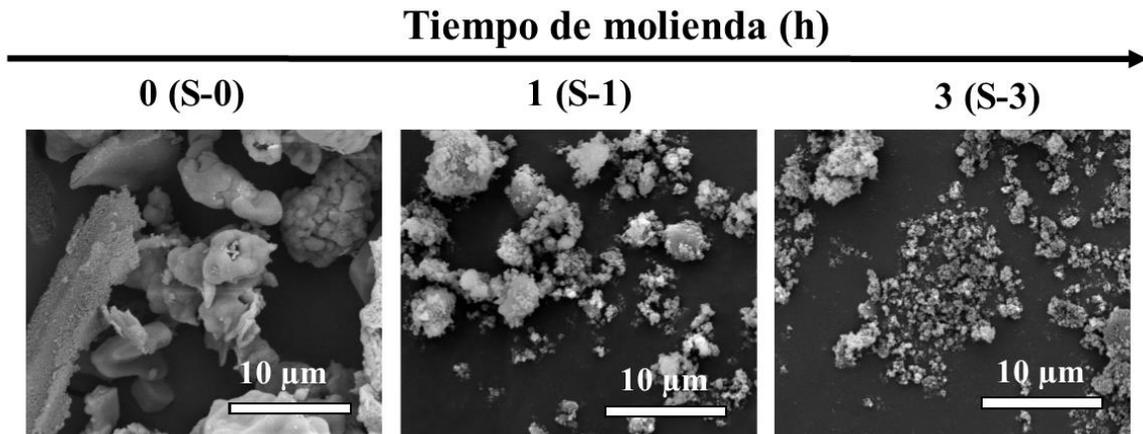


3.3.2 Morfología de las nanopartículas de sílice

Después del tratamiento químico, las muestras se sometieron a molienda mecánica de alta energía a 600 rpm; posteriormente se realizó el análisis morfológico. La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) son dos métodos importantes que se pueden utilizar para determinar la morfología y las estructuras detalladas de muchos nanomateriales. Se investigó el efecto del tiempo de molienda en la morfología y el tamaño de partícula del silicio. La figura 3-6 muestra las micrografías de las muestras con diferentes tiempos de molienda a 1000, 10000 y 20000 magnificaciones respectivamente. Las muestras analizadas fueron S-0 (sin molienda), S-1 (1 h de molienda) y S-3 (3 h de molienda).

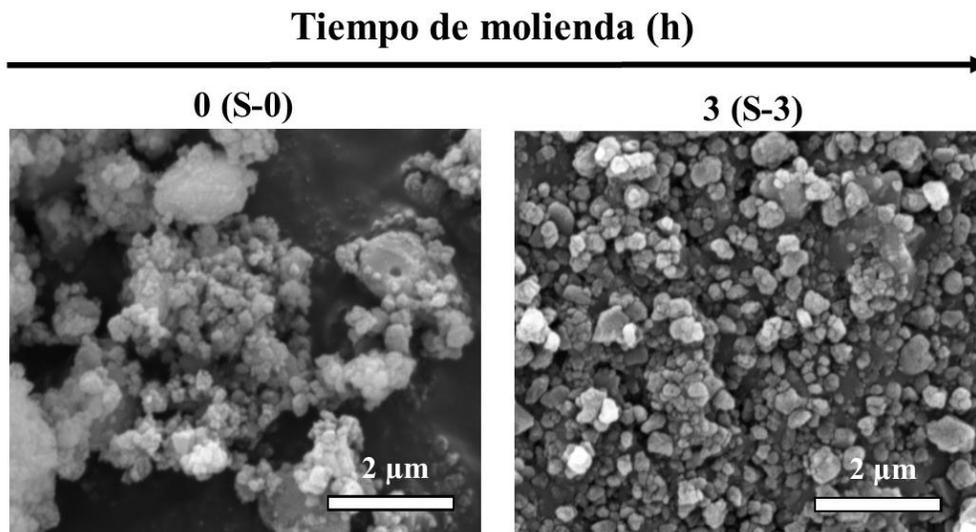
La muestra sin proceso de molienda (S-0) mostró partículas más grandes, incluso con aglomerados que alcanzan aproximadamente 10 micras. Por otro lado, las muestras S-1 y S-3 mostraron una disminución drástica en el tamaño de partícula, este hecho se debe al efecto de la molienda de bolas de alta energía. La muestra S-1 muestra cúmulos con un tamaño submicrón de hasta 4 micras. Sin embargo, la muestra S-3 es la que tiene el tamaño de partícula más pequeño, con aglomerados y partículas en dimensiones nanométricas.

Figura 3- 6: Micrografías SEM a 1000, 10000 y 20000X de las partículas de sílice.



En la figura 3-7 se muestra una vista más detallada a 40000X de las muestras procesadas con molienda mecánica (S-1 y S-3).

Figura 3- 7: Micrografías SEM a 40000 de las nanopartículas formadas.

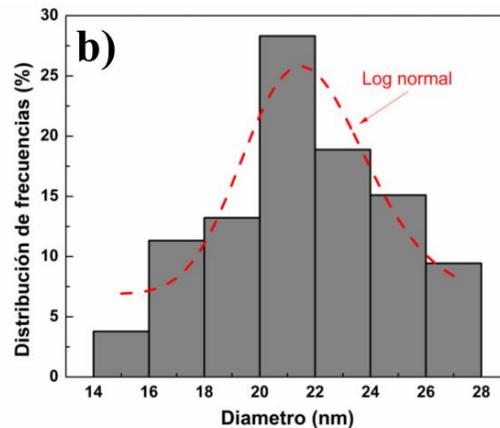
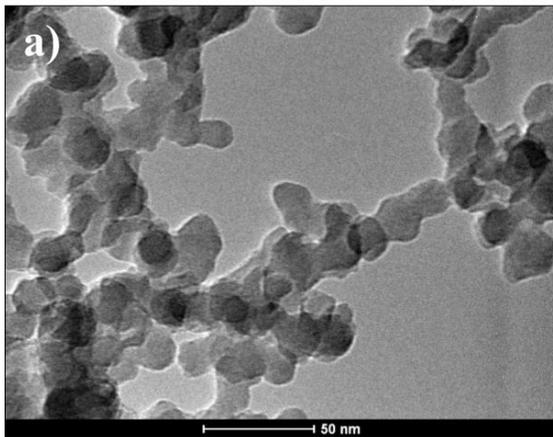


Aumentando la magnificación hasta 40000X para una mejor visualización, se ve claramente la reducción del tamaño que varía desde el orden de micro a nano [38]. Por otro lado, también se puede ver la presencia de aglomerados, un fenómeno casi siempre presente en nanopartículas [39]. Hasta donde permitió observar SEM, se visualizan tamaños de partícula inferiores a 500 nm, es decir, se obtuvieron nanopartículas como se mostrará por medio de la técnica TEM.

3.4 Análisis morfológico por microscopía electrónica de transmisión

El tamaño, la forma y la uniformidad de las nanopartículas de la sílice se analizaron usando la técnica TEM. La figura 3-8 (a) muestra las nanopartículas correspondientes a la muestra S-3. Con el software ImageJ se obtuvo la información de la distribución de tamaño de partículas según el histograma que se observa en la figura 3-8 (b). Una aproximación con la curva *Log normal* se agrega en el histograma de distribución de tamaños. Las nanopartículas de sílice tienen formas esféricas con un diámetro entre 14 y 28 nm. La población mayoritaria se observó con un tamaño de 21 nm aproximadamente. Estos resultados corroboran que hubo una disminución drástica en los tamaños promedio de partículas al someterlas a velocidades altas de molienda (600 rpm). También se puede observar la presencia de cúmulos, este fenómeno está asociado a la atracción electrostática o a las fuerzas de Van der Waals entre las partículas de tamaño muy pequeño [68].

Figura 3- 8: (a) Micrografías TEM de las nanopartículas de sílice, (b) distribución del tamaño de las nanopartículas.

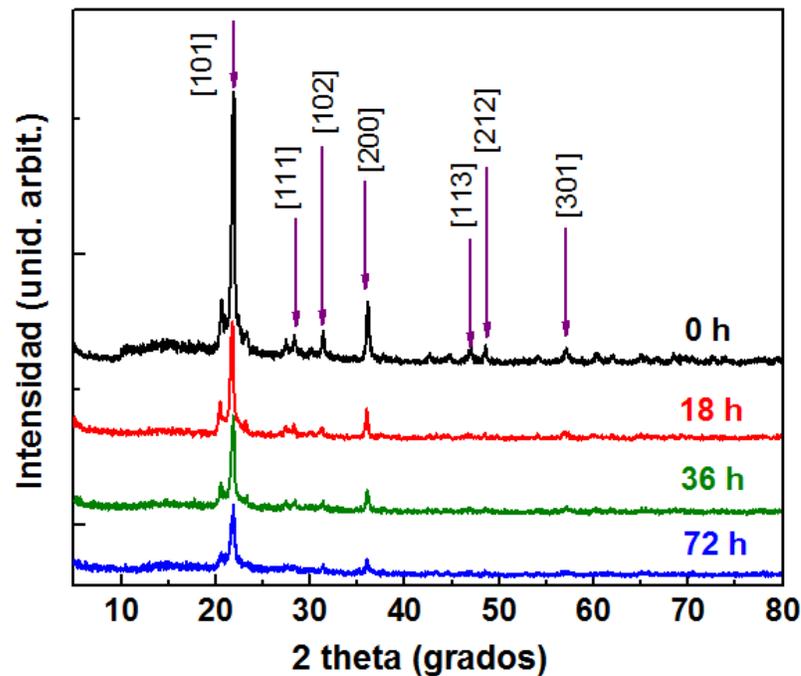


3.5 Análisis estructural por medio de difracción de rayos X

3.5.1 Estructura de las micropartículas de sílice

En la figura 3-9 se muestran los patrones de difracción de la ceniza de cascarilla de arroz para diferentes tiempos de molienda de baja energía de 100 rpm (0, 18, 36 y 72 horas). Por medio de los patrones de difracción se identificó la fase del óxido de silicio como fase predominante, las flechas en la figura muestran la localización de estos picos. Los resultados anteriores fueron comparados con el data sheet AMCSD 0001629 del óxido de silicio, la celda unitaria de la estructura es tetragonal y corresponde al sistema cristalino de la cristobalita.

Figura 3- 9: Patrones de difracción de la ceniza de cascarilla de arroz para diferentes tiempos de molienda.



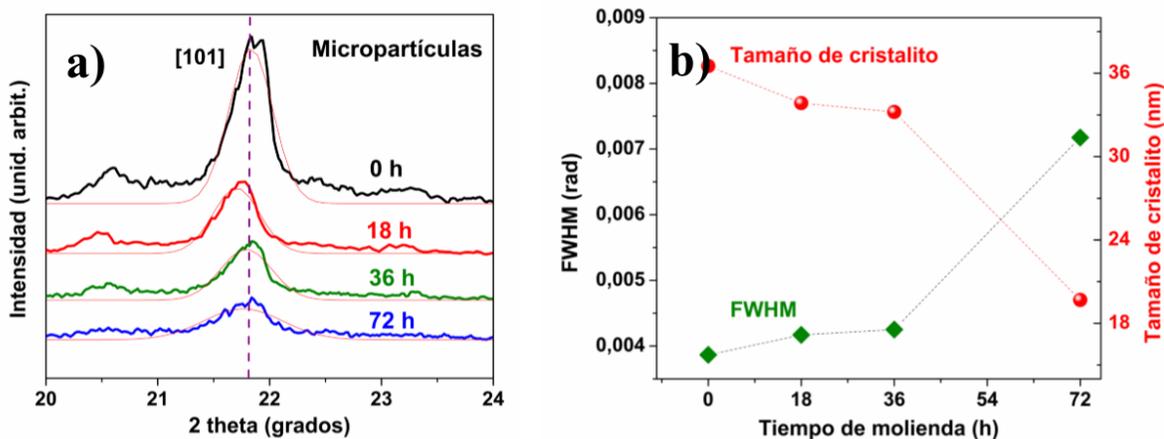
De la figura 3-9 se observa que el pico de mayor intensidad está localizado en $2\theta=22.01^\circ$, [24, 69]. Por otra parte, los difractogramas también muestran que los picos a ángulos altos tienden a desaparecer, mientras que otros picos redujeron su intensidad con el aumento del tiempo de molienda; este hecho se observa claramente comparando los patrones correspondientes a 0 y 72 horas de molienda. Para 18, 36 y 72 horas de molienda, algunos

picos desaparecieron ((113), (212)), el pico de mayor intensidad (101) se ensanchó y disminuyó su intensidad, otros picos también presentaron menos intensidad ((111), (102), (200), (301)), lo que indica que la cristalinidad de la sílice se redujo como consecuencia del proceso de molienda mecánica.

Con el fin de determinar la influencia del tiempo de molienda en la estructura, la figura 3-10 (a) muestra el pico [101] correspondiente a S-0, S-18, S-36 y S-72. Está claro que la intensidad disminuyó y el ancho del pico aumentó a medida que el tiempo de molienda fue mayor. La reducción de la intensidad puede correlacionarse con los cambios estructurales en la sílice. Los valores correspondientes al ancho medio del pico de mayor intensidad (FWHM por sus siglas en Inglés) se muestran en la figura 3-10 (b). El aumento en el FWHM pueden interpretarse como un efecto de distorsión estructural originado por las colisiones, que son más evidentes para mayor tiempo de molienda. Este ensanchamiento también está relacionado con la disminución en el tamaño de partícula como se mostró mediante imágenes SEM. Durante el proceso mecánico hay deformación plástica que imparte energía de esfuerzo sobre las partículas dando como resultado una tensión masiva en la red cristalina [67], [70].

Adicionalmente se calculó el tamaño de cristalito con la ecuación de Debye-Scherrer [71] para las muestras con proceso de molienda mecánica de baja energía, en la figura 3-10 (b) se muestran los resultados. El tamaño de cristalito disminuyó desde aproximadamente 36 nm hasta 19 nm, para la muestra control y la muestra con 72 horas de molienda respectivamente. Nuevamente se corroboró el efecto de la molienda mecánica en la disminución del tamaño promedio de cristalito. Con base en estos resultados y las micrografías de las partículas de sílice en tamaño micrométrico y submicrométrico (ver figuras 3-3 a 3-6), la reducción del tamaño de cristalito puede asociarse con la reducción del tamaño medio de partícula.

Figura 3- 10: a) El pico [101] y su aproximación Gaussiana de las muestras a diferentes tiempos de molienda de baja energía. (b) FWHM y tamaño de cristalito como función del tiempo de molienda para las micropartículas.



Finalmente, se calcularon los valores porcentajes de cristalinidad para determinar el efecto de la molienda mecánica. Se obtuvieron valores de 33,5%, 31,9%, 30,7% y 28,5% para las muestras C0, C18, C36 y C72, respectivamente. La reducción de la cristalinidad es un comportamiento típico de los polvos procesados por molienda mecánica [70].

3.5.2 Estructura de las nanopartículas de sílice

El análisis XRD es una de las técnicas más útil para la identificación de estructuras cristalinas de los materiales. Los patrones de difracción de la sílice con 0, 1 y 3 horas en molino de alta energía 600 rpm, se muestran en la figura 3-11. Los patrones se compararon con el datasheet de la difracción de polvos PDF # 00-011-0695. En los difractogramas, las flechas corresponden a los principales picos difractados.

El pico más prominente se identifica en $2\theta = 22.01^\circ$ que corresponde al plano (101). Para una hora de molienda, los picos ((111), (102), (113), (212), (301)), desaparecieron, el plano principal identificado como (101) se ensanchó y el plano (200) presentó menos intensidad lo que indica que la cristalinidad de la sílice se redujo como consecuencia del proceso de molienda mecánica. Adicionalmente se calculó el FWHM y el tamaño de cristalito para la muestra S-1, los resultados obtenidos fueron 0,00814 rad y 17,3421 nm respectivamente, cabe destacar que con el molino de baja energía se logró la reducción del tamaño de cristalito hasta aproximadamente 19 nm mientras que con el molino de alta energía y solo 1 hora se logró la reducción hasta un valor de aproximadamente 17 nm. Sin embargo los

resultados del análisis estructural para la muestra S-3 evidencian la presencia de un sólo pico muy ancho característico de un nanomaterial (ver Fig. 3-11); por lo tanto el valor calculado del FWHM y del tamaño de cristalito no tiene sentido físico.

Figura 3- 11: Patrones de difracción de las muestras con diferentes tiempos de molienda

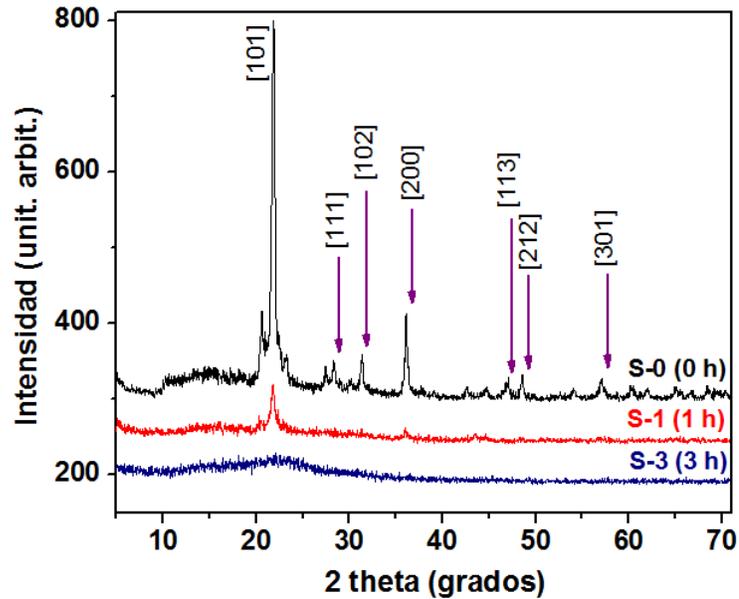
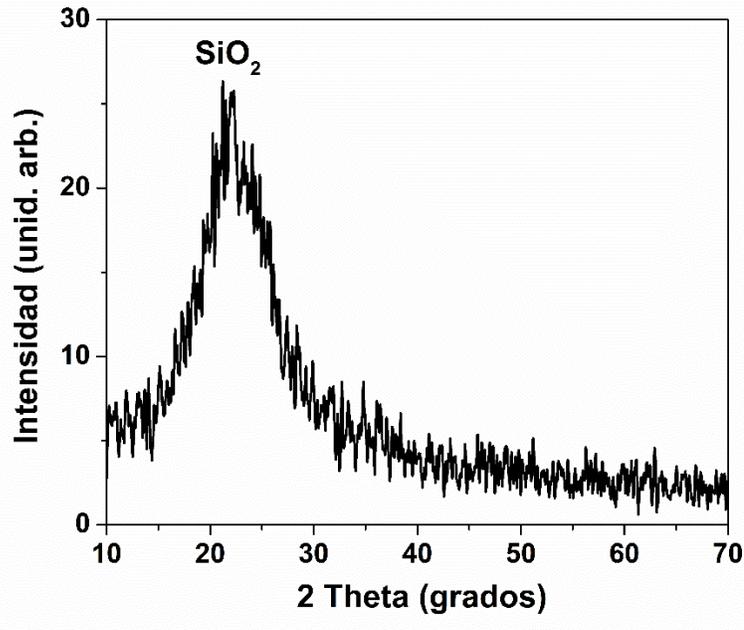


Figura 3- 12: Resultados XRD en una vista más detallada para la muestra S-3 (3h y 600 rpm).



Aumentando el tiempo de molienda a 3 horas, se observa solamente un pico muy ancho correspondiente al plano (101) que es característico de un material de tamaño nanométrico como se muestra en la figura 3-12. Debido a que este pico ancho se encuentra coincide con el pico principal del plano (101) de óxido de silicio cristalino, la fase se puede considerar como un SiO₂ amorfo [11, 69, 72]. Esto sugiere la ausencia de cualquier estructura cristalina ordenada como resultado de la disminución del tamaño de partícula, el estrés mecánico, distorsión de la red, deformación plástica, aumento de dislocaciones, puntos de defectos y fallas de apilamiento en el material asociado al proceso de molienda de alta energía. [67, 70, 73].

3.6 Análisis de área de superficie específica

Las propiedades de las nanopartículas difieren de la de los materiales en volumen, debido a que contienen mayor área de superficie disponible. Las superficies de nanopartículas tienden a tener modos de vibración más suaves que el de los materiales en volumen y, por lo tanto tienen propiedades térmicas que operan a temperaturas más bajas. El papel de la superficie se puede utilizar para explicar la medida de la estructura, la constante de la red y las tensiones superficiales [35]. Con el fin de determinar el efecto del proceso de molienda mecánica se presentaron los valores del área de superficie específica de las muestras de sílice. En la tabla 3-3 se muestran los resultados del área superficial para las muestra sin molienda (S-0) y la muestra con molienda a 600 rpm durante 3 horas (S-3).

Tabla 3- 3: Resultados del área de superficie específica de las muestras de sílice con y sin molienda mecánica.

Muestra	Área de superficie específica
S-0	1,15 ± 0,11 m ² /g
S-3	148,19 ± 2,88 m ² /g

Como materia prima, es decir, la muestra S-0 (sin molienda) presentó una superficie específica dos órdenes de magnitud menor que la muestra sometida al proceso de molienda mecánica de alta energía (S-3). Este proceso redujo las partículas al tamaño de escala nanométrica (14 a 28 nm). Esta superficie es consistente con los resultados de la

caracterización microestructural y muestran que las nanopartículas de sílice preparadas pueden ser atractivas para diversas aplicaciones de ingeniería, especialmente en el refuerzo de materiales como el fibrocemento, entre otros usos.

4. Resultados y Discusión – Parte 2: Efecto de las nanopartículas sobre el fibrocemento

4.1 Propiedades mecánicas del fibrocemento

En este capítulo se presenta las propiedades mecánicas del fibrocemento en términos de su resistencia y flexibilidad. También se analiza el efecto de los diferentes porcentajes de adición de las nanopartículas sobre la resistencia del material y sus propiedades térmicas. Para esto se elaboraron briquetas de fibrocemento adicionando nanosílice (NS) o microsílice (MS) en porcentajes de 0, 3, 5 y 7% con respecto a la cantidad total de cemento utilizado.

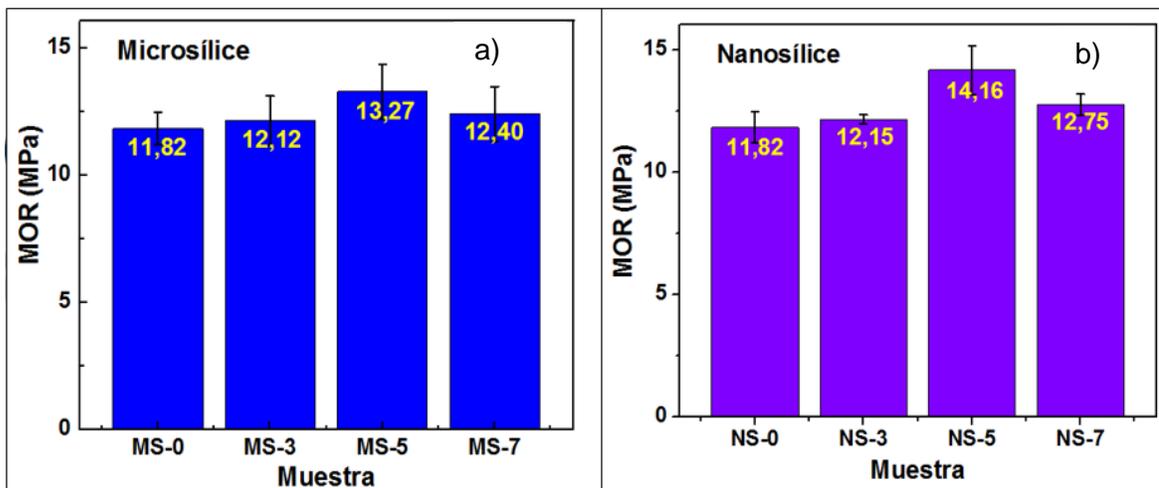
4.1.1 Resistencias a la flexión – Módulo de rotura

La figura 4-1 (a-b) muestra los resultados de la resistencia a la flexión a 28 días de curados de las placas de cemento adicionadas con diferentes porcentajes de nanopartículas (NS) y micropartículas (MS) de sílice comparadas con la muestra control (sin adiciones) respectivamente.

De los resultados de la figura 4-1(a) se aprecia que la resistencia a la flexión aumenta en un 2.53%, 12.26% y en un 4.91% para las muestras MS-3, MS-5 y MS-7 respectivamente en comparación con la muestra control MS-0. Por otro lado, en la figura 4-1 (b) se observa que la resistencia a la flexión aumenta en un 2.79%, 19.80% y en un 7.86% para las muestras MS-3, MS-5 y MS-7 respectivamente en comparación con la muestra control NS-0. Estos resultados permiten inferir una mejora en la resistencia de las muestras adicionadas con microsílice o nanosílice en comparación con la muestra control, donde se destaca el porcentaje óptimo de adición es del 5% para ambos casos. Por otro lado, se obtuvo una mayor resistencia en las muestras adicionadas con nanopartículas de sílice en las diferentes adiciones (0, 3, 5 y 7 %). Como se anotó en la sección 3.6, un incremento en el área superficial de las nanopartículas en comparación con el de las micropartículas,

está relacionado con un aumento de la actividad puzolánica de las nanopartículas. El aumento en la resistencia se debe a la rápida desaparición de la Portlandita cristalina la cual se forma durante la hidratación del cemento Portland y esta reacción es consecuencia de la alta reactividad de las nanopartículas de SiO_2 [74]. Las nanopartículas actúan como nano-fillers para mejorar la microestructura, también actúan como activadores para promover la reacción puzolánica con el hidróxido de calcio (CH), lo que conduce a una mayor acumulación y precipitación de los productos hidratados en los poros abiertos disponibles que estaban originalmente llenos de agua; esto conduce a la formación de una microestructura homogénea, densa y compacta. La formación de silicatos de calcio hidratados (CSH) formados a partir de la reacción del CH (reacción puzolánica) puede ser mucho mayor en las placas de fibrocemento adicionadas con nanopartículas que en la placa sin adiciones [53]. Cuando un material con alta área superficial se añade como aditivo al fibrocemento, permite mayor reacción entre los productos de hidratación del fibrocemento, generando una continua hidratación y mayor formación de silicatos de aluminio y silicatos de calcio hidratados, que son fases que contribuyen a la resistencia y a mejorar el desempeño mecánico del cemento [12, 53]. La acumulación de estos productos de en los poros abiertos del material permite generar una estructura más compacta.

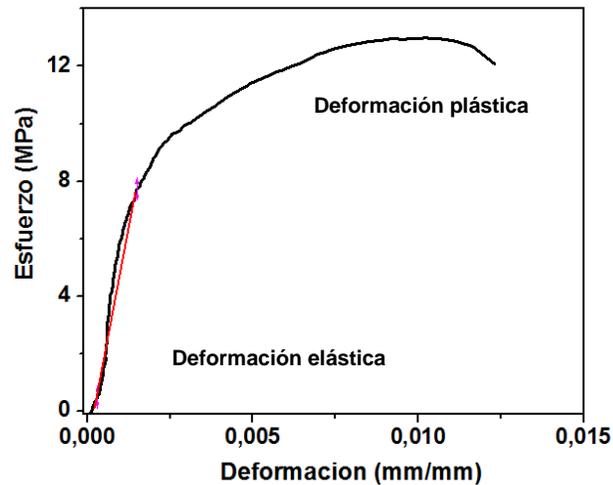
Figura 4- 1: Resistencia a la flexión de las placas de fibrocemento a) adicionadas con nanopartículas de sílice y b) adicionadas con micro-partículas de sílice.



4.1.2 Módulo de elasticidad (Módulo de Young)

Para calcular el módulo de elasticidad a partir del ensayo de flexión se halla la pendiente de la porción lineal de la gráfica de esfuerzo versus deformación. En la figura 4-2, se muestra dicha gráfica que corresponde a la placa de fibrocemento sin adiciones. En los anexos de este documento se presentan todas las curvas de esfuerzo versus deformación para todas las placas de fibrocemento estudiadas en esta investigación.

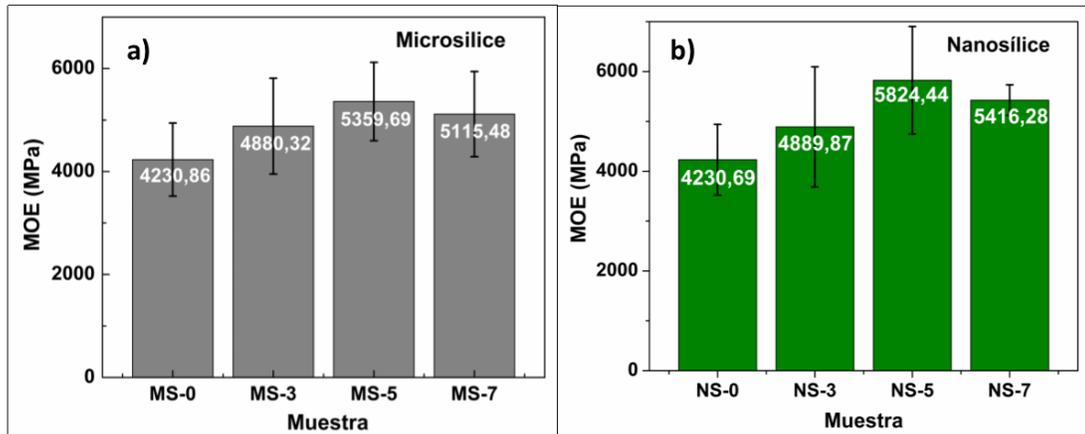
Figura 4- 2: Gráfica de esfuerzo versus deformación para la placa con 5% de adición de nanosílice.



La figura 4-3(a-b) muestra los valores del módulo de elasticidad a 28 días de curados de las placas de cemento adicionadas con diferentes porcentajes de nano y micropartículas partículas de sílice comparadas con la muestra control respectivamente.

Estos resultados indican que el módulo de Young aumenta en un 13.31%, 21.06% y en un 17.29% para las muestras MS-3, MS-5 y MS-7 respectivamente en comparación con la muestra control MS-0. Así mismo, el módulo de Young aumenta en un 13.48%, 27.36% y en un 21.89 % para las muestras NS-3, NS-5 y NS-7 respectivamente en comparación con la muestra control NS-0. Se puede inferir entonces que hay una mejoría en la resistencia de las placas adicionadas con microsílice o nanosílice en comparación con la muestra control, también se destaca que el porcentaje óptimo de adición es del 5% para ambos casos. Adicionalmente, es claro el efecto de las nanopartículas en la matriz cementicia, ya que son más resistentes las placas adicionadas con nanosílice en comparación con las adicionadas con microsílice o las placas sin aditivos. Estos resultados concuerdan con lo reportado en el análisis del módulo de rotura mostrado en la sección 4.1.1 del documento.

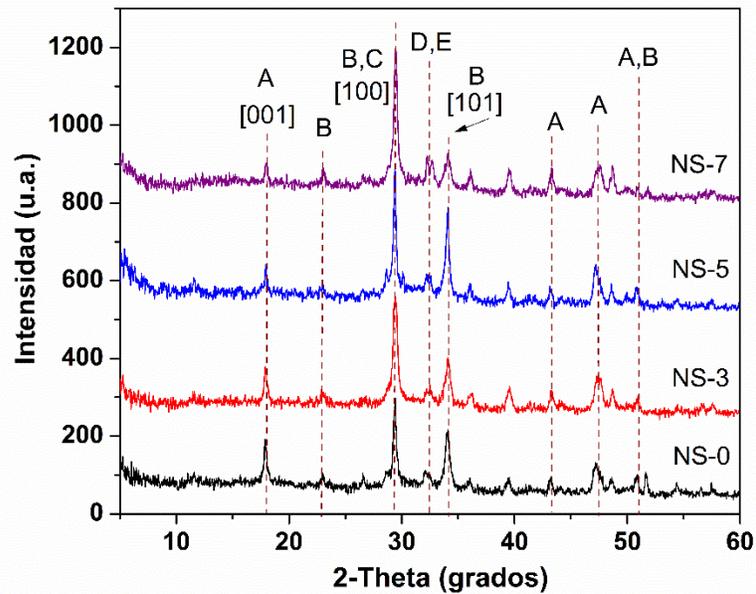
Figura 4- 3: Módulo de elasticidad de las placas de fibrocemento a) adicionadas con micropartículas de sílice y b) adicionadas con nanopartículas de sílice.



4.2 Análisis estructural del fibrocemento por XRD

Para el análisis estructural se utilizó la técnica de difracción de rayos X, con el fin de determinar las fases presentes en fibrocemento adicionado con nanopartículas. En la figura 4-4, se muestran los patrones de difracción de las 4 placas de fibrocemento adicionadas con diferentes porcentajes de nanosílice trascurridos 28 días de hidratación.

Figura 4- 4: Difractogramas de las placas de fibrocemento con diferentes porcentajes de adición de nanopartículas.



En la tabla 4-1 se resumen las fases identificadas en el difractograma

Nombre químico	Nombre alternativo	Abreviatura	Fórmula química
Hidróxido de calcio	Portlandita	CH	Ca(OH)_2
Silicato de calcio hidratado	Tobermorita	CSH	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Silicato tricálcico	Alita	C_3S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Silicato dicálcico	Belita	$\beta - \text{C}_2\text{S}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Carbonato de calcio	Calcita	CC	CaCO_3

En la Fig. 4-4 las líneas punteadas muestran la presencia de líneas de difracción correspondientes a las fases de hidróxido de calcio, silicato tricálcico, silicato dicálcico, calcita y tobermorita para todas las muestras [53]. Las placas de fibrocemento que contienen nanopartículas mostraron una menor intensidad de las líneas de difracción correspondientes a los planos de difracción (001) de la portlandita (CH) en comparación con la muestra control NS-0; esta disminución puede correlacionarse con el consumo de los cristales de CH en la matriz cementicia debido a la adición de nanosílice al material [12]. Por otro lado se evidencia una mayor intensidad en el pico de difracción

correspondiente al plano (100) de las fases CSH y CC en comparación con los de la muestra control NS-0. Adicionalmente se observa que en la muestra NS-5 el plano (101) correspondiente al CSH es el que presenta la mayor intensidad. La intensidad de los picos asociados a las fases de silicatos anhidros (C_2S y C_3S) tiende a disminuir con el aumento del contenido de NS. Esto se debe a la reacción puzolánica de las nanopartículas con CH para formar las fases hidratadas adicionales de silicatos de calcio [53, 75] lo que mejora la estructura del fibrocemento. Una explicación posible para este hecho es que desde que se arranca el proceso de hidratación en el fibrocemento, se presenta una reacción de los minerales anhidros para formar los productos hidratados como el gel de tobermorita a partir de la reacción de la alita, cuya tasa de reacción mayor que la de la belita

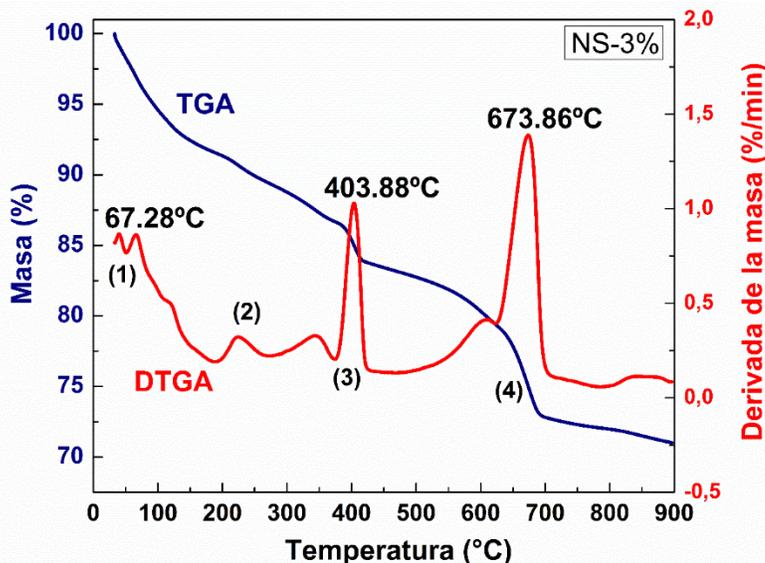
Estos resultados se correlacionan con los obtenidos de las pruebas mecánicas ya que una mayor presencia de tobermorita en el material favorece su resistencia (como en la muestra NS-5), ya que este producto de hidratación es el responsable de la armazón interna de la pasta de cemento, de la adherencia de ésta con los áridos en los morteros y hormigones y de su resistencia mecánica, por lo que resulta un constituyente indispensable del cemento [62].

4.3 Propiedades térmicas del fibrocemento

El fibrocemento es un material que sufre descomposición al ser sometido a procesos de calentamiento. Los termogramas TGA permitieron obtener información de la degradación de los compuestos a base de carbono del material. Adicionalmente se evaluó la cantidad de CH presente en el cemento durante el proceso de hidratación.

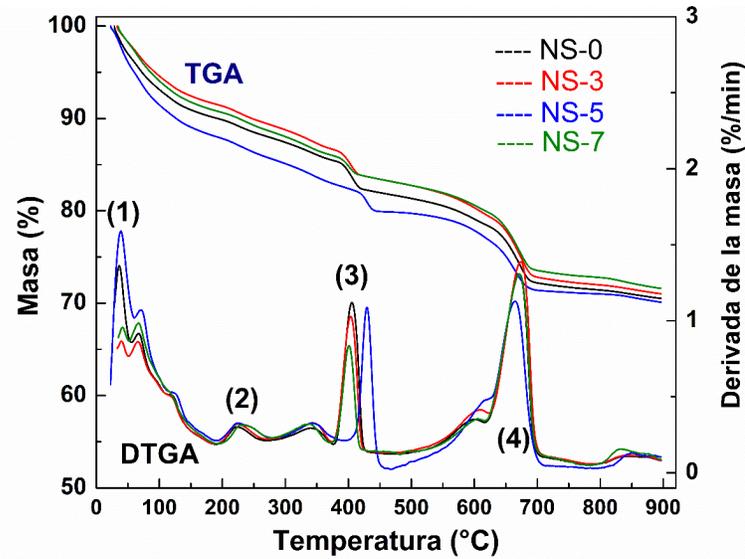
En la figura 4-5 se observa la curva de TGA de la muestra con 3% de adición de nanosílice (NS-3), donde se muestra la cantidad de masa restante de la combustión del material como función de la temperatura y su derivada DTGA (dm/dT) que da la tasa de cambio de la pérdida de masa respecto a la temperatura. El termograma de la figura 4-5 permite identificar cuatro eventos característicos en el proceso de descomposición. Los eventos fueron delimitados con la ayuda de los picos en la derivada DTGA. El evento 1 abarca desde temperatura ambiente hasta $200^{\circ}C$, evento 2 entre $200-370^{\circ}C$, el evento 3 entre $370-430^{\circ}C$ y el evento 4 entre $500-700^{\circ}C$.

Figura 4- 5: Curvas TGA y DTGA de la muestra NS-3, a una rampa de 10°C/min en atmósfera de aire



En la primera fase, deshidratación, la curva muestra una pérdida inicial de masa de 8.27% a partir de los 30°C esto se debe a la eliminación de agua fisisorbida por la porosidad de las placas y agua enlazada por tensión superficial, por lo tanto el evento inicial corresponde a la humedad de la muestra. A una temperatura mayor a 100°C se registra la pérdida de agua por parte del gel de tobermorita CSH y la deshidratación de la etringita [51]. La segunda fase corresponde a la eliminación de fibras poliméricas. En esta fase se descomponen las fibras de celulosa [64] y las fibras de PVA. La degradación de la celulosa se lleva a cabo por medio de su descomposición en pequeñas moléculas y la liberación de los en volátiles gaseosos [26]. Por otro lado, la degradación de las cadenas poliméricas consta de dos mecanismos de degradación. El primer evento corresponde al desprendimiento de grupos laterales formando grupos de bajo peso molecular que se volatilizan a la temperatura de degradación. El segundo evento consiste en la depolimerización, con la consecuente reducción del peso molecular [76]. La degradación térmica del PVA se produce a una temperatura inferior de 330°C. En este proceso se eliminó 6.38% de la masa de la muestra. En la fase 3 se descompone la portlandita [77], donde se eliminó el 3.47% de la muestra. Finalmente en la fase 4 se descomponen las fases carbonatadas (dolomita) y la calcita pobremente cristalizada [77], en esta etapa se eliminó el 10.85% de la masa total.

Figura 4- 6: Curvas TGA y DTGA de la muestras de fibrocemento, a una rampa de 10°C/min en atmósfera de aire.



La cantidad de portlandita en la muestra se calcula directamente a partir de las curvas TGA, en la región correspondiente a la fase 3, usando la siguiente ecuación [78]:

$$CH(\%) = WL_{CH}(\%) * \frac{MW_{CH}}{MW_W} \quad (4.1)$$

De donde WL_{CH} es la pérdida de masa en porcentaje correspondiente a la descomposición térmica de la portlandita, y MW_W y MW_{CH} son los pesos moleculares del agua (18 g/mol) y del CH (74.01 g/mol) respectivamente.

La muestra control es la que presenta mayor porcentaje de portlandita. Por otro lado, un aumento en la adición de nanopartículas conlleva a menor presencia del CH en las placas, donde se destaca la muestra con adición de 5%, NS-5. Lo anterior indica que la nanosílice tiene un efecto positivo sobre la reducción de esta fase hidratada. El gel CSH y el hidrato de calcio o portlandita ($Ca(OH)_2$) son los dos principales productos de hidratación del cemento. Sin embargo, el hidróxido de calcio (CH) que es formado a través de la hidratación del cemento no tiene propiedades cementantes y debido a su morfología son relativamente débiles y quebradizos. Lo anterior favorece a la propagación de las grietas en las zonas donde se encuentra el CH, especialmente en la interfaz de agregado de matriz

de mortero de cemento [51]. La tabla muestra 4-1 muestra el contenido de CH de las placas de fibrocemento.

Tabla 4- 1: Contenido de portlandita en las muestras de fibrocemento

Placa de fibrocemento	Etiqueta	Porcentaje de CH (%)
1	NS-0	14.70
2	NS-3	14.26
3	NS-5	11.67
4	NS-7	10.49

Debido a su alta reactividad puzolánica, la adición de nanosílice favorece al proceso de hidratación en el fibrocemento [79], ya que acelera la tasa de hidratación de las fases del cemento (C_3S y C_2S), también reacciona con el hidróxido de calcio para producir mayor cantidad de silicato de calcio hidratado lo que mejora la resistencia, genera densificación en la matriz cementicia y un compactamiento microestructural en el material [13, 16, 48, 49]. Además la acción de las nanopartículas disminuye la cantidad de cristales de CH o hace que el tamaño de estos sea más pequeños [52]. Cuando se agrega nanosílice los granos de cemento, el $H_2SiO_4^{2-}$ actúa con el Ca^{2+} disponible y se forma una cantidad adicional de hidrato de silicato de calcio (CSH) y estas partículas se extienden en los espacios llenos de agua entre los granos de cemento permiten la formación de más fases compactas de CSH [53]. Estos datos correlacionan muy bien con las medidas de los módulos de rotura y elasticidad tomadas en las pruebas mecánicas, ya que el porcentaje de adición óptimo de nanosílice fue del 5%.

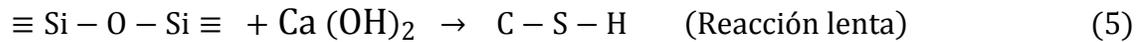
De acuerdo con los resultados del área superficial (sección 3.6), el incremento en los valores del área de superficie específica de las nanopartículas ($148,19 \pm 2,88 \text{ m}^2/\text{g}$) comparados con el de sílice como materia prima ($1,15 \pm 0,11 \text{ m}^2/\text{g}$) tienen un efecto sustancial sobre la actividad puzolánica de la sílice, ya que la reacción entre SiO_2 y el $Ca(OH)_2$ muestra diferencias significativas que dependen del tamaño del óxido de sílice [39].

Las nanopartículas de sílice tienen muchos enlaces insaturados $\equiv Si-O-$ y $\equiv Si-$ en la superficie, es decir, se encuentran en un estado termodinámicamente inestable [39], la reacción entre SiO_2 y el $Ca(OH)_2$ se lleva a cabo de la siguiente manera:





Por otro lado, la microsílíce tiene muchos enlaces saturados $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ y una menor cantidad de enlaces insaturados en la superficie, la reacción procede de la siguiente forma [39]:

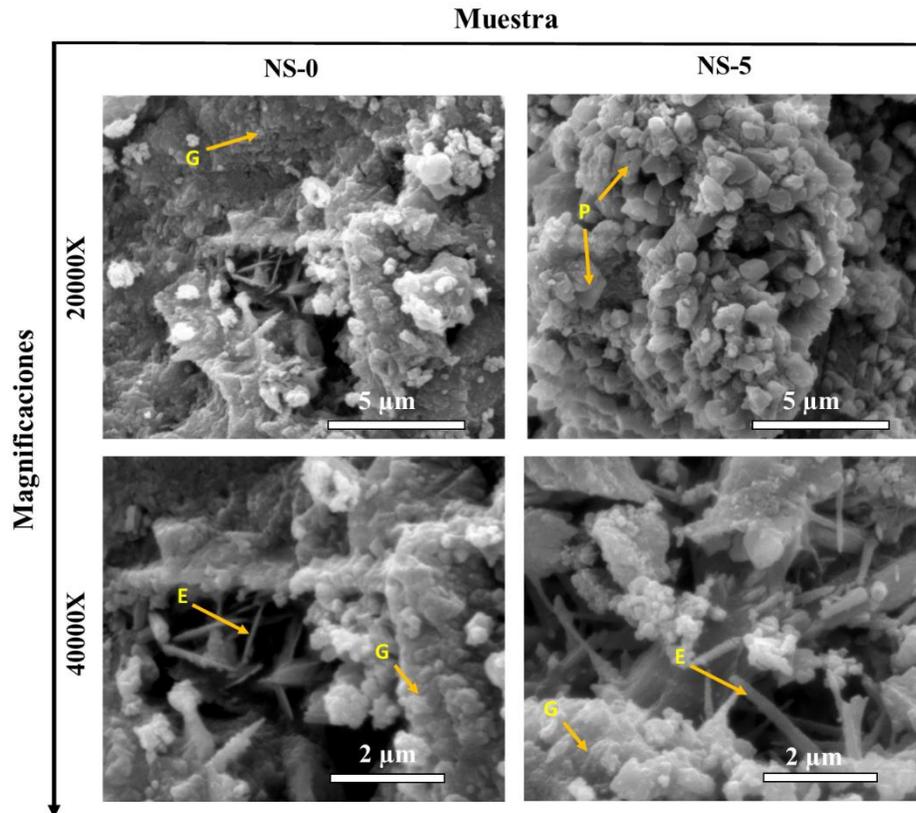


En la matriz cementicia, el enlace Si-O no es fácil de romper debido a su alta energía de enlace. El primer paso de la reacción de las micropartículas (paso 4) es más lento que el paso 1 de la reacción de las nanopartículas. Entonces, la nanosílíce puede acelerar los tiempos de curado y los procesos de hidratación en el fibrocemento. Por esta razón, la nanosílíce puede proporcionar muchos más sitios de nucleación para los productos de hidratación. La adición de nanopartículas aumenta la resistencias de las placas, la resistencia de enlace entre la interfaz de pasta y agregado, lo que mejora la estructura de la matriz cementicia de forma más efectiva que cuando se añaden micropartículas. Por consiguiente, usar una pequeña adición de nanosílíce (del 5%) puede mejorar la durabilidad y las propiedades mecánicas de las placas de fibrocemento [39].

4.4 Análisis morfológico del fibrocemento

La técnica SEM permitió observar los cambios que se dan en los minerales anhidros del cemento (alita, belita, celita y felita entre otros) durante su transformación en las fases estables hidratadas (tobermorita, portlandita, etringita, etc.) según las condiciones del proceso de molienda. En la figura 4-7, se presentan las micrografías obtenidas de las placas de fibrocemento NS-0 y NS-5 tomadas a 20000 y 40000X.

Figura 4- 7: Imágenes SEM del fibrocemento tomadas a 20000 y 40000X. Donde se destacan, G:Geles de tobermorita, E: Etringita y P: Portlandita.



De las micrografías mostradas en la figura 4-7 se evidencia los cristales en proceso de unión para formar los geles de tobermorita como resultado del proceso de hidratación del cemento, se observa también la etringita que se asemejan a una agujas que crecen de forma orientada, por otro lado también se aprecia la presencia de portlandita que es de forma de plaquetas hexagonales.

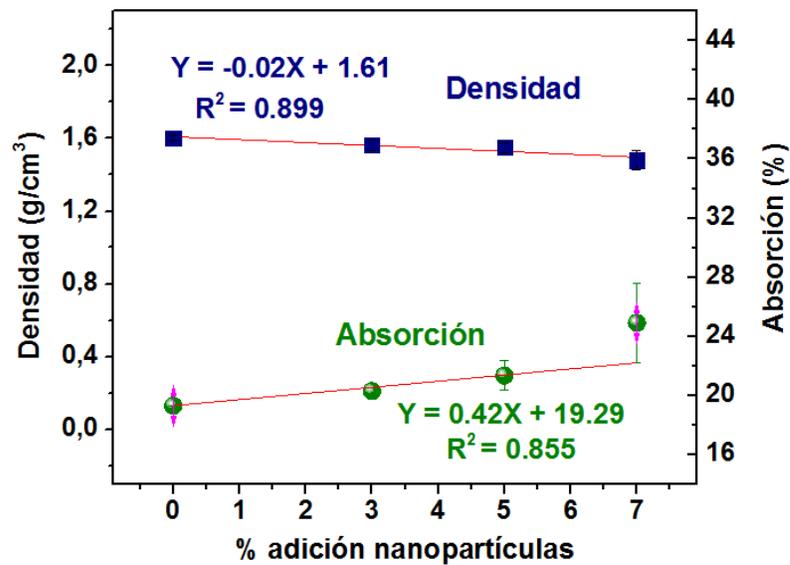
4.5 Densidad y absorción

En la figura 4-8 se muestran los valores de la densidad y la absorción para las placas de fibrocemento con diferentes porcentajes de adición de nanopartículas de sílice.

De la figura 4-8 se aprecia que la adición de nanopartículas disminuye la densidad de las placas respecto a la muestra control, ya que al aumentar el contenido de sílice se llevan a cabo reacciones para formar productos de hidratación y esto va generando un aumento en la porosidad de las muestras lo que disminuye su densidad y aumenta su absorción. Por

otro lado, la densidad de la sílice es menor que la del cemento y una mayor presencia de este en la matriz cementicia genera una disminución en la densidad de la placa. En la gráfica también se incluyó la línea de tendencia obtenida de la regresión lineal de estos resultados. El intercepto de la ecuación, cuyo valor es de 1.61 g/cm³ representa la densidad de las placas sin adición de nanopartículas que está aceptado en la ficha técnica de la empresa. Por otro lado la pendiente de la gráfica que es -0.02 g/cm³, indica el valor en que disminuye la densidad de las placas por cada 1% de adición de nanosílice.

Figura 4- 8: Densidad y absorción de las placas con nanosílice.



La reducción de la densidad de las placas como consecuencia de un aumento de adición de nanopartículas, conlleva a que aumente su porosidad y con estos la absorción de las placas. La absorción, es el incremento en la masa del agregado debido al agua en los poros del material. En la figura 4-8 se observa que a mayor porcentaje de adición la absorción de las placas aumenta. En la gráfica también se presentó la línea de tendencia obtenida por el método de mínimos cuadrados a partir de los resultados. El intercepto de la ecuación, cuyo valor es de 19.29% representa la absorción de las placas sin adición de nanosílice, este valor está en concordancia con lo reportado por la ficha técnica de la empresa. Por otro lado la pendiente de la gráfica que es 0.42%, representa el aumento de la absorción de las placas por cada 1% de adición. Todos los resultados de densidad y absorción calculados están dentro del margen aceptado por la norma NTC 4694-D8.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- En este trabajo se desarrolló un método alternativo y eficiente para obtener nanopartículas de sílice a partir de la incineración de la cascarilla de arroz y molienda mecánica de alta energía de sus cenizas.
- El tratamiento con ácido demostró ser eficaz para la eliminación de impurezas, este proceso generó un aumento del 5% en pureza de la ceniza obtenida, la ceniza resultante tuvo una composición de 98.22% de sílice, no se observaron diferencias significativas en cuanto al tipo de ácido utilizado.
- El proceso de molienda mecánica de alta energía mostró ser efectivo en la reducción del tamaño medio de partícula. Las micrografías obtenidas por TEM evidenciaron tamaños en escala nanométrica entre 14 y 28 nm. Esta reducción conllevó a un aumento de dos órdenes de magnitud en el área superficial de las partículas de sílice lo cual fue corroborado con la técnica BET.
- Por medio de XRD se determinó que la fase estructural predominante de las nanopartículas fue óxido de silicio, donde el máximo del pico de difracción ocurrió a 22.09 grados (escala 2 theta); sin embargo se evidenció un gran ensanchamiento, que es una característica de los picos originados por materiales de tamaño nanométrico, donde el scattering asociado a las nanopartículas se superpone con la señal de difracción.

- Las pruebas mecánicas hechas en las placas de fibrocemento adicionadas con nanopartículas de sílice mostraron que el porcentaje de adición de nanosílice más adecuado fue del 5%, ya que la resistencia a la flexión aumentó hasta aproximadamente 19% y de igual manera el módulo de elasticidad aumentó hasta 27% en comparación con la muestra sin adición de nanopartículas.
- Mediante el análisis estructural por XRD de las placas de fibrocemento se identificaron fases mineralógicas como la tobermorita, la portlandita, también fases sin hidratar como la alita y la belita.
- Con las micrografías obtenidas por SEM de las placas de fibrocemento se observó mayor compactación de la matriz cementicia para la muestra con 5% de adición de nanopartículas, donde se destaca mayor presencia de cristales en proceso de unión para formar el gel de tobermorita, por otro lado para la muestra sin adición se observó la presencia de etringita.
- Los análisis de termogravimetría de las placas de fibrocemento adicionadas con nanopartículas de sílice mostraron que su adición favorece la disminución de la portlandita en el proceso de hidratación del fibrocemento, ya que las nanopartículas reaccionan con este producto de hidratación para formar tobermorita, la cual es una fase que contribuye a la resistencia de las placas.

5.2 Recomendaciones

- Como futuro trabajo, se desea estudiar el proceso de envejecimiento acelerado, en una cámara que opera con ciclos de calentamiento y enfriamiento y alimentación de dióxido de carbono, y su efecto en las propiedades físicas y mecánicas de las placas de fibrocemento adicionadas con nanopartículas de sílice. También estudiar el efecto de la adición de nanopartículas de sílice en placas de fibrocemento autoclavado y finalmente estudiar los costos de todos estos procesos para evaluar su rentabilidad y futura implementación en los procesos de la empresa.

6. Divulgación de los resultados obtenidos

Durante el desarrollo de esta investigación se publicó en la revista Green Materials el artículo titulado: "Synthesis and characterisation of submicron silica particles from rice husk". <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00019>.

Adicionalmente se participó en los siguientes congresos:

1. V Congreso de Ingeniería Física, realizado en el año de 2016 en la ciudad de Medellín en la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín y la Universidad EAFIT. El trabajo presentado tenía como título: “Síntesis y caracterización de micropartículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz”.
2. XXVI International Materials Research Congress, realizado en el año de 2017 en la ciudad de Cancún, México por la Sociedad Mexicana de Materiales. El trabajo presentado tenía como título: “Synthesis and characterization of micro-silica from rice husk”.
3. XXVII Congreso Nacional de Física, realizado en el año de 2017 en la ciudad de Cartagena por la Sociedad Colombiana de Física. El trabajo presentado tenía como título: “Estudio de la cinética de degradación térmica y obtención de micropartículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz”.
4. XXVII Congreso Nacional de Física, realizado en el año de 2017 en la ciudad de Cartagena por la Sociedad Colombiana de Física. El trabajo presentado tenía como título: “Obtención y caracterización de nano-sílice a partir de la cascarilla de arroz”.

7. Anexos

7.1 Resultados de la caracterización mecánica

A continuación se presentan los resultados del ensayo de flexión de las placas de fibrocemento. Las figura 7-1 a 7-7 presentan las gráficas de esfuerzo versus deformación para las placas de fibrocemento adicionadas con micropartículas y nanopartículas de sílice.

Figura 7- 1: Gráficas de esfuerzo versus deformación para las muestras de fibrocemento sin adiciones (muestra control).

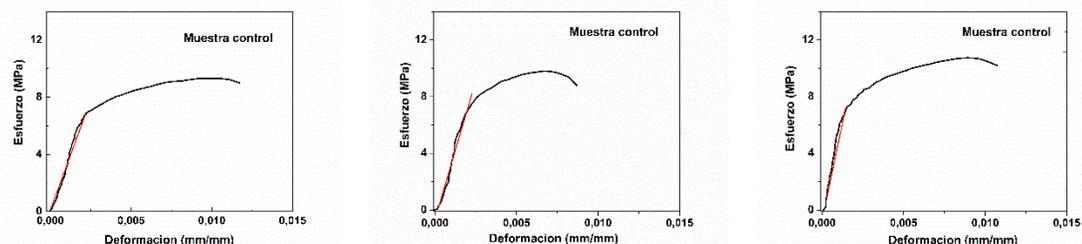


Figura 7- 2: Gráficas de esfuerzo versus deformación para las muestras de fibrocemento adicionada con 3% de microsilice (MS-3).

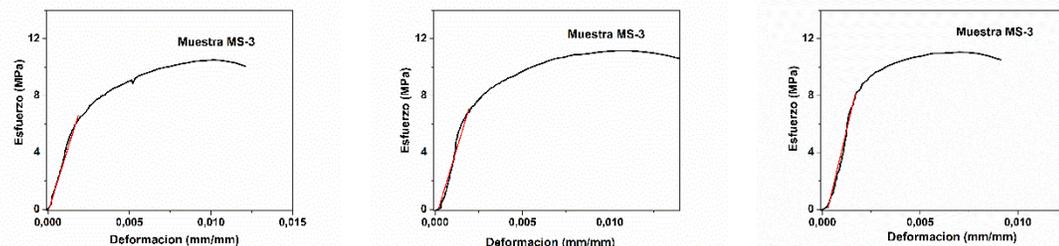


Figura 7- 3: Gráficas de esfuerzo versus deformación para las muestras de fibrocemento adicionada con 5% de microsílíce (MS-5).

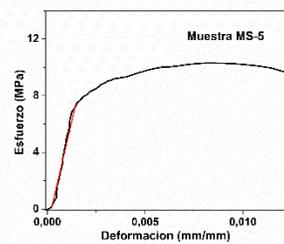
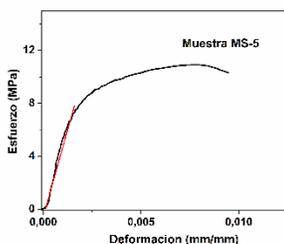
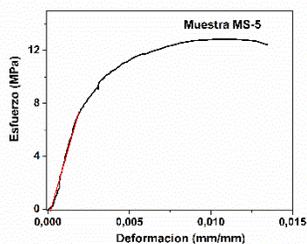


Figura 7- 4: Gráficas de esfuerzo versus deformación para las muestras de fibrocemento adicionada con 7% de microsílíce (MS-7).

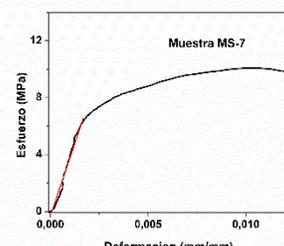
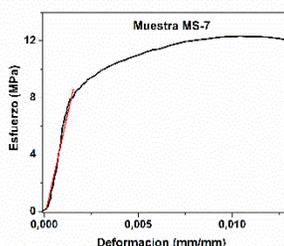
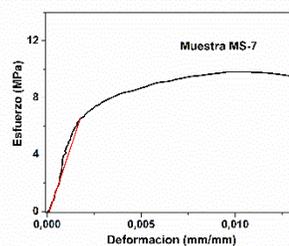


Figura 7- 5: Gráficas de esfuerzo versus deformación para las muestras de fibrocemento adicionada con 3% de nanosílíce (NS-3).

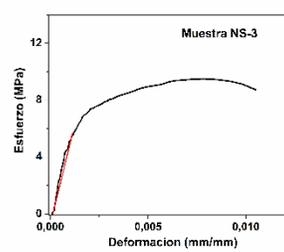
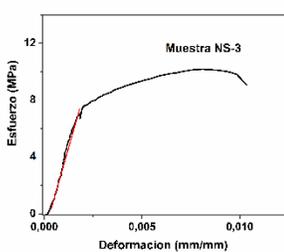
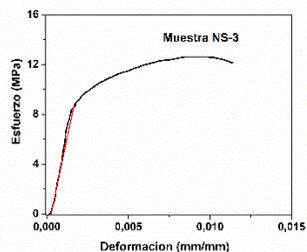


Figura 7- 6: Gráficas de esfuerzo versus deformación para las muestras de fibrocemento adicionada con 5% de nanosilíce (NS-5).

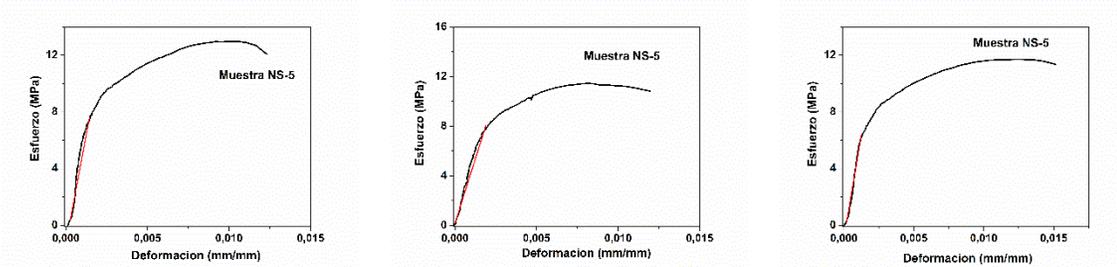
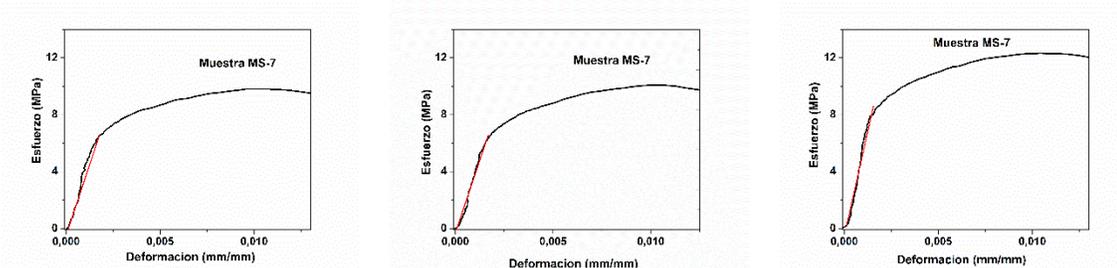


Figura 7- 7: Gráficas de esfuerzo versus deformación para las muestras de fibrocemento adicionada con 7% de nanosilíce (NS-7).



7.2 Cálculo de la densidad de las placas de fibrocemento

El volumen de cada una de las placas de fibrocemento se determina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$V = \frac{Masa_{(peso\ húmedo)} - Masa_{(peso\ sumergido)}}{Densidad_{agua}} \quad (7.1)$$

La densidad del producto terminado se determina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{Masa_{(peso\ seco)}}{V} = \frac{Masa_{(peso\ seco)}}{Masa_{(peso\ húmedo)} - Masa_{(peso\ sumergido)}} * Densidad_{agua} \quad (7.2)$$

Escriba aquí la ecuación.

Bibliografía

- [1] Food and Agricultural Organization of the United Nations, “Diciembre de 2016,” 2016.
- [2] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, no. 1–2, pp. 39–47, 2009.
- [3] M. Noushad, I. A. Rahman, N. Sheeraz, C. Zulki, A. Husein, and D. Mohamad, “Low surface area nanosilica from an agricultural biomass for fabrication of dental nanocomposites,” *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 4163–4171, 2014.
- [4] V. P. Della, I. Kühn, and D. Hotza, “Rice husk ash as an alternate source for active silica production,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 818–821, 2002.
- [5] H. Zhang *et al.*, “A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk,” *Bioresour. Technol.*, 2010.
- [6] A. Prada and C. E. Cortés, “La Descomposición Térmica De La Cascarilla De Arroz: Una Alternativa De Aprovechamiento Integral,” *Orinoquia*, vol. 14, no. 2 sup, pp. 155–170, 2010.
- [7] P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, and U. Rattanasak, “Influence of fineness of rice husk ash and additives on the properties of lightweight aggregate,” *Fuel*, vol. 88, no. 1, pp. 158–162, 2009.
- [8] K. Ganesan, K. Rajagopal, and K. Thangavel, “Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. 1675–1683, 2008.
- [9] G. M. K. Tolba *et al.*, “Effective and highly recyclable nanosilica produced from the rice husk for effective removal of organic dyes,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 134–145, 2015.
- [10] D. Singh, R. Kumar, A. Kumar, K. N. Rai, M. S. Programme, and M. Engineering, “Synthesis and characterization of rice husk silica , silica-carbon composite and H3PO4 activated silica,” *Cerâmica*, vol. 54, pp. 203–212, 2008.
- [11] M. Salavati-Niasari, J. Javidi, and M. Dadkhah, “Ball milling synthesis of silica nanoparticle from rice husk ash for drug delivery application.,” *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, vol. 16, no. 6, pp. 458–62, 2013.
- [12] Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, and C. Rongshen, “Influence of nano-SiO2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, no. 3, pp. 539–545, 2007.

- [13] B. W. Jo, C. H. Kim, and J. H. Lim, "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles," *ACI Mater. J.*, vol. 104, no. 4, pp. 404–407, 2007.
- [14] T. J.I., R. O.J., and P. J., "Comparative Analysis of Performance of Portland Cement Blended With Nanosilica and Silica Fume Portland Adicionado Con Nanosílíce Y Humo De Sílice," *Dyna*, vol. 77, no. 163, pp. 37–46, 2010.
- [15] I. S. K. Sayed Abd El-Baky, Sameh Yehia, "Influence of Nano-Silica Addition on Properties of Fresh and Hardened Cement Mortar," *Nanocon 2013*, vol. 10, pp. 0–5, 2013.
- [16] J. Y. Shih, T. P. Chang, and T. C. Hsiao, "Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 424, no. 1–2, pp. 266–274, 2006.
- [17] C. Valencia Muñoz, "Caracterización de las propiedades físicas y químicas de las placas de fibrocemento producidas por la empresa TOPTec," 2014.
- [18] W. D. Schubert, E. Lassner, and W. Bohlke, "Cemented carbides-a success story," 2010.
- [19] H. Zhang, X. Ding, X. Chen, Y. Ma, Z. Wang, and X. Zhao, "A new method of utilizing rice husk: Consecutively preparing d-xylose, organosolv lignin, ethanol and amorphous superfine silica," *J. Hazard. Mater.*, vol. 291, pp. 65–73, 2015.
- [20] S. Pandey, A. Mewada, M. Thakur, and S. Pillai, "RSC Advances," *Synth. mesoporous silica oxide/C-dot complex using pyrolysed rice husk its Appl. bioimaging*, vol. 4, no. 20, pp. 1174–1179, 2014.
- [21] U. Kalapathy, A. Proctor, and J. Shultz, "Silicate thermal insulation material from rice hull ash," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 46–49, 2003.
- [22] N. Yalçın and V. Sevinç, "Studies on silica obtained from rice husk," *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 2, pp. 219–224, 2001.
- [23] S. R. Kamath and A. Proctor, "Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization," *Cereal Chem.*, vol. 75, no. 4, pp. 484–487, 1998.
- [24] T. H. Liou, "Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 364, no. 1–2, pp. 313–323, 2004.
- [25] N. Pijarn, A. Jaroenworarluck, W. Sunsaneeyametha, and R. Stevens, "Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions," *Powder Technol.*, vol. 203, no. 3, pp. 462–468, 2010.
- [26] T. H. Liou, "Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 4, pp. 785–794, 2004.
- [27] M. C. Roco, "Nanoparticles and nanotechnology research," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 1, pp. 1–6, 1999.
- [28] T. Tsuzuki and P. G. McCormick, "Mechanochemical synthesis of nanoparticles," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 16–17, pp. 5143–5146, 2004.
- [29] J. I. Tobón, "Adición De Nanopartículas Al Cemento Portland," *Grup. del Cem. y Mater. Construcción*, vol. 152, pp. 277–291, 2006.

-
- [30] L. Sun and K. Gong, "Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 5861–5877, 2001.
- [31] J. Sierra Aguilar, "Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en Colombia," 2009.
- [32] C. Deiana, D. Granados, R. Venturini, A. Amaya, M. Sergio, and N. Tancredi, "Activated carbons obtained from rice husk: Influence of leaching on textural parameters," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 14, pp. 4754–4757, 2008.
- [33] V. B. Carmona, R. M. Oliveira, W. T. L. Silva, L. H. C. Mattoso, and J. M. Marconcini, "Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization," *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, no. 1, pp. 291–296, 2013.
- [34] M. C. Llinas and D. Sánchez, "Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina," *Affinidad*, vol. LXXI, no. 565, pp. 20–31, 2014.
- [35] I. R. Obinson, "Nanoparticle Structure by Coherent X-ray Diffraction," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 82, pp. 1–7, 2013.
- [36] Y. W. and N. Herron, "Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 7625, pp. 525–532, 1991.
- [37] S. Cheong, J. D. Watt, and R. D. Tilley, "Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis," pp. 2045–2053, 2010.
- [38] P. Mondal, S. P. Shah, L. D. Marks, and J. J. Gaitero, "Comparative Study of the Effects of Microsilica and Nanosilica in Concrete," no. 2141, pp. 6–9, 2010.
- [39] M. Ltifi, A. Guefrech, P. Mounanga, and A. Khelidj, "Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars," *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 900–905, 2011.
- [40] L. Senff, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira, D. Hotza, and W. L. Repette, "Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 2487–2491, 2009.
- [41] P. Mecanicas, "dryboard." pp. 1–3, 2007.
- [42] G. Carlos and E. Marmorato, "Alternative Binder for Fibercement Building Materials," *Adv. Mater. Res.*, vol. 755, pp. 616–622, 2013.
- [43] ASTM, "Standard Terminology Relating to Nanotechnology," *Astm*, vol. 6, no. Reapproved 2012, pp. 2012–2015, 2015.
- [44] E. Ganjian and H. S. Pouya, "Effect of magnesium and sulfate ions on durability of silica fume blended mixes exposed to the seawater tidal zone," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 7, pp. 1332–1343, 2005.
- [45] S. Chithra, S. R. R. Senthil Kumar, and K. Chinnaraju, "The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper

- slag as partial fine aggregate," *Constr. Build. Mater.*, vol. 113, pp. 794–804, 2016.
- [46] V. G. Papadakis, "Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 1, pp. 79–86, 1999.
- [47] D. R. G. Mitchell, I. Hinczak, and R. A. Day, "Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 1571–1584, 1998.
- [48] G. Li, "Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 6, pp. 1043–1049, 2004.
- [49] A. M. Said, M. S. Zeidan, M. T. Bassuoni, and Y. Tian, "Properties of concrete incorporating nano-silica," *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 838–844, 2012.
- [50] X. Zhang, W. Chang, T. Zhang, and C. K. Ong, "Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 10, pp. 2600–2604, 2000.
- [51] L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, U. Sharma, G. Mishra, and S. Ahalawat, "Microstructure improvement of cementitious systems using nanomaterials: A key for enhancing the durability of concrete."
- [52] F. Pacheco-torgal, S. Miraldo, Y. Ding, and J. A. Labrincha, "Targeting HPC with the help of nanoparticles : An overview," *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, pp. 365–370, 2013.
- [53] W. M. M. S. Abd.El.Aleem, Mohamed Heikal, "Hydration characteristics , thermal expansion and microstructure of cement pastes and mortars containing nano-SiO₂," *Constr. Build. Mater.*, vol. 59, no. September 2015, pp. 151–160, 2013.
- [54] P. Niewiadomski, D. Stefaniuk, and J. Hoła, "Microstructural Analysis of Self-compacting Concrete Modified with the Addition of Nanoparticles," *Procedia Eng.*, vol. 172, pp. 776–783, 2017.
- [55] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.
- [56] D. Skoog, J. Holler, and S. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental 6ta Edicion*. 2008.
- [57] D. B. Martínez, O. D. G. Novoa, and A. J. B. González, "REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 38, No. 2. 2006 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X D. Martínez B1, O. D. Gil Novoa1, A. J. Barón González1 1," vol. 38, no. 2, pp. 790–793, 2006.
- [58] D. A. H. Hanaor, M. Ghadiri, W. Chrzanowski, and Y. Gan, "Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption," 2014.
- [59] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 2004.
- [60] T.-H. Liou, F.-W. Chang, and J.-J. Lo, "Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 568–573, 1997.
- [61] ASTM C305, "Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency," *ASTM International*, pp. 1–3, 2011.
- [62] M. M. Alejandro Giraldo and J. Iván Tobón, "Evolución Mineralógica Del Cemento Portland

- Durante El Proceso De Hidratación Mineralogical Evolution of Portland Cement During Hydration Process,” *Dyna*, vol. 73, no. 148, pp. 69–81, 2006.
- [63] Astm C78-02, “Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam with Third-Point Loading),” *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–3, 2002.
- [64] K. G. Mansaray and A. E. Ghaly, “Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere,” *Bioresour. Technol.*, vol. 65, no. 1–2, pp. 13–20, 1998.
- [65] K. Sun and J. Jiang, “Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 4, pp. 539–544, 2010.
- [66] T. Liou and S. Wu, “Kinetics Study and Characteristics of Silica Nanoparticles Produced from Biomass-Based Material,” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 49, pp. 8379–8387, 2010.
- [67] R. Arbain, M. Othman, and S. Palaniandy, “Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling,” *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–9, 2011.
- [68] A. Ruksudjarit and G. Rujjanagul, “Synthesis of SiO₂ Nanopowder from Rice Husk Ash,” *Adv. Mater. Res.*, pp. 649–652, 2008.
- [69] S. Affandi, H. Setyawan, S. Winardi, A. Purwanto, and R. Balgis, “A facile method for production of high-purity silica xerogels from bagasse ash,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 468–472, 2009.
- [70] C. Aguilar, J. Marín, S. Ordóñez, D. Celentano, F. Castro, and V. Martínez, “Estudio estructural de polvos Cu-Cr aleados mecánicamente *,” *Rev. Metal.*, vol. 42, no. 5, pp. 334–344, 2006.
- [71] A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, and I. Y. Chan, “On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation : A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 75–90, 2009.
- [72] J. S. U. Kalapathy, A. Proctor, “A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash,” *Technol. Bioresour.*, vol. 8524, no. July 2017, pp. 257–262, 2000.
- [73] M. Erdemoğlu, S. Aydoğan, and E. Gock, “Effects of intensive grinding on the dissolution of celestite in acidic chloride medium,” *Miner. Eng.*, vol. 22, no. 1, pp. 14–24, 2009.
- [74] A. Nazari and S. Riahi, “The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 3, pp. 570–578, 2011.
- [75] S. A. El-aleem and A. E. Ragab, “Hydration Behavior of Composite Cement Containing Fly Ash and Nanosized-SiO₂,” *Am. J. Nano Res. Appl.*, vol. 2, no. October 2017, pp. 6–16, 2016.
- [76] J. E. Perilla, “Estudio de la degradación térmica de poli (alcohol vinílico) mediante

termogravimetría y termogravimetría diferencial thermogravimetry and differential thermogravimetry,” vol. 27, no. 2, pp. 100–105, 2007.

- [77] C. M. R. Dias, M. A. Cincotto, H. S. Jr, and V. M. John, “Long-term aging of fiber-cement corrugated sheets – The effect of carbonation , leaching and acid rain,” vol. 30, pp. 255–265, 2008.
- [78] J. Jain and N. Neithalath, “Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, no. 3, pp. 176–185, 2009.
- [79] T. Ji, “Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂,” vol. 35, pp. 1943–1947, 2005.