



**EFFECTO DE LOS ADITIVOS EXTRAÍDOS DE LA CASCARILLA DE ARROZ
SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y LA DURABILIDAD DE
MATRICES CEMENTICIAS**

DANIEL FERNANDO HINCAPIÉ ROJAS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO EN INGENIERÍA
MANIZALES, COLOMBIA**

2023

**EFFECTO DE LOS ADITIVOS EXTRAÍDOS DE LA CASCARILLA DE ARROZ
SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y LA DURABILIDAD DE MATRICES
CEMENTICIAS**

Autor

DANIEL FERNANDO HINCAPIÉ ROJAS

Proyecto de grado para optar al título de Doctor en Ingeniería

Director:

Ph.D., Oscar Moscoso Londoño

Codirector:

Ph.D., Posidia Pineda Gómez

Asesor:

Ph.D., Francly Nelly Jiménez García

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA

DOCTORADO EN INGENIERÍA

MANIZALES, COLOMBIA

2023

DEDICATORIA

“A toda mi familia y en especial a mi mamá por su apoyo y amor en todo momento, a mis amigos por su colaboración y respaldo durante este proceso y a mis tutores Oscar Moscoso Londoño, Posidia Pineda Gómez y Francy Nelly Jiménez 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 Física y Matemáticas de la UAM por su apoyo humano y académico por parte de los compañeros y profesores. Deseo también agradecer a la empresa Toptec SA. y al laboratorio de Investigación, Calidad y Desarrollo y en especial a los ingenieros John Fredy Guapacha y Stephania Hurtado por el apoyo brindado para la elaboración de las placas de fibrocemento y las pruebas de envejecimiento aceleradas en el fibrocemento. También deseo agradecer a la Dra. Astrid Lorena Giraldo de El Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Cinvestav, Querétaro, México por el apoyo brindado durante la pasantía Doctoral.

Este trabajo de tesis doctoral fue financiado parcialmente por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Minciencias en el marco del programa “BIOFÁBRICAS: una oportunidad de desarrollo bioeconómico para Caldas a través de la biotecnología”, código 86957, que integra el desarrollo de tres proyectos: (i) 3BIO: Analítica de datos de Biodiversidad, Bioprospección y Biotecnología como estrategia para el desarrollo de la bioeconomía en Colombia, código 87053; (ii) Creación de una estrategia de gobernanza del modelo bioeconómico de las biofábricas en el departamento de Caldas, código 87054; (iii) Desarrollo de productos de base biotecnológica para el encadenamiento productivo de las biofábricas, código 87055.

Finalmente, expreso mi eterna gratitud a la UAM y Minciencias por brindarme los medios e instrumentos obtenidos de las becas de excelencia doctoral del bicentenario, para la realización de esta investigación y, por contribuir en mi formación como persona y profesional.

RESUMEN

El subproducto principal de la industria arroceras, la cascarilla de arroz, se convierte en una valiosa materia prima mediante procesos químicos. De esta, se extraen microfibras de celulosa y compuestos basados en sílice. Estos componentes se utilizan en diversos fines, incluido el refuerzo de materiales a base de cemento, como el fibrocemento, un material liviano y resistente común en construcción ligera. En este estudio, se examinó el impacto de agregar diferentes porcentajes de micro y nanopartículas de sílice a las propiedades del fibrocemento. Las microfibras de celulosa se obtuvieron de la cascarilla de arroz mediante tratamientos alcalinos y de blanqueamiento. Además, se emplearon micro y nanopartículas de sílice obtenidas mediante procesos térmicos, químicos y de molienda mecánica de alta energía. Las mezclas de micro y nanopartículas de sílice, junto con microfibras de celulosa y otros componentes del fibrocemento, se dejaron curar durante 28 días y luego se caracterizaron físico-química y mecánicamente. Algunas muestras se sometieron a ciclos de envejecimiento acelerado simulando condiciones extremas. Los resultados indicaron que la adición del 5% tanto de micro como de nanopartículas de sílice mejoró significativamente las propiedades mecánicas del fibrocemento. La resistencia a la flexión aumentó en un 48,10% y 71,60%, el módulo de elasticidad en un 25,19% y 36,35%, y la resistencia a la compresión en un 37,97% y 26,85%, respectivamente. Tras pruebas de envejecimiento acelerado, se observó que las propiedades mecánicas seguían cumpliendo con la norma ISO 8336:2017, siendo más destacadas en el fibrocemento con nanopartículas. Aunque el material experimentó cambios morfológicos, el módulo de rotura sugiere un efecto retardante del deterioro, lo que resalta el beneficio de estos aditivos extraídos de la cascarilla de arroz en términos de resistencia y durabilidad del fibrocemento.

Palabras claves: Microfibras de celulosa, Sílice, Fibrocemento, Módulo de Rotura, Envejecimiento Acelerado.

ABSTRACT

The main byproduct of the rice industry, rice husk, is converted into a valuable raw material through chemical processes. From this, cellulose microfibrils and silica-based compounds are extracted. These components are used for a variety of purposes, including reinforcing cement-based materials such as fiber cement, a lightweight, strong material common in lightweight construction. In this study, the impact of adding different percentages of silica micro- and nanoparticles on the properties of fiber cement was examined. Cellulose microfibrils were obtained from rice husk through alkaline and bleaching treatments. In addition, silica micro- and nanoparticles obtained through thermal, chemical, and high-energy mechanical grinding processes were used. The mixtures of silica micro- and nanoparticles, together with cellulose microfibrils and other fiber cement components, were allowed to cure for 28 days and then were characterized physically-chemically and mechanically. Some samples were subjected to accelerated aging cycles simulating extreme conditions. The results indicated that the addition of 5% of both silica micro- and nanoparticles significantly improved the mechanical properties of the fibercement. The flexural strength increased by 48.10% and 71.60%, the elastic modulus by 25.19% and 36.35%, and the compressive strength by 37.97% and 26.85 %, respectively. After accelerated aging tests, it was observed that the mechanical properties continued to comply with the ISO 8336:2017 standard, being more prominent in the fiber cement with nanoparticles. Although the material underwent morphological changes, the modulus of rupture suggests a deterioration retarding effect, which highlights the benefit of these additives extracted from rice husk in terms of strength and durability of fibercement.

Keywords: Cellulose microfibrils, Silica, Fibercement, Modulus of rupture, Accelerating aging

CONTENIDO

Pág.		
1	INTRODUCCIÓN.....	19
2	REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE Y REFERENTE TEÓRICO.....	24
2.1	REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE Y ANTECEDENTES.....	24
2.2	REFERENTE TEÓRICO.....	29
2.2.1	Cascarilla de arroz como fuente de sílice.....	29
2.2.2	Dióxido de silicio (sílice).....	30
2.2.3	La molienda mecánica de alta energía para la obtención de nanomateriales.....	31
2.2.4	Cemento Portland.....	33
2.2.5	Fibrocemento.....	35
2.2.6	Nanotecnología en el concreto y en el cemento.....	38
2.2.7	Referentes y normas.....	40
2.2.8	Diseños de mezclas en fibrocemento.....	40
3	JUSTIFICACIÓN.....	44
4	ÁREA PROBLEMÁTICA Y PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN.....	53
5	OBJETIVOS.....	55
5.1	OBJETIVO GENERAL.....	55
5.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	55
6	DESARROLLO EXPERIMENTAL - FABRICACIÓN DE MATERIALES. .	56
6.1	OBTENCIÓN DE MICROFIBRAS DE CELULOSA.....	56
6.1.1	Tratamiento Alcalino con hidróxido de sodio.....	57
6.1.2	Proceso de blanqueamiento con hipoclorito de sodio.....	58
6.2	OBTENCIÓN DE MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE A PARTIR DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	60
6.2.1	Incineración de la cascarilla de arroz.....	60
6.2.2	Eliminación de impurezas inorgánicas.....	61
6.2.3	Preparación de las partículas de sílice.....	62
6.3	PREPARACIÓN DE MATRICES CEMENTICIAS ADICIONADAS CON MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	65
6.3.1	Materiales.....	66
6.3.2	Elaboración de las muestras de fibrocemento.....	66
6.3.3	Preparación de muestras de fibrocemento para el ensayo de compresión.....	69
6.3.4	Preparación de placas de fibrocemento para el ensayo de flexión.....	71
6.3.5	Preparación de placas para los ensayos de envejecimiento acelerado.....	71
6.4	DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y DISEÑO DE MEZCLAS.....	72
6.4.1	Definición del diseño de experimentos.....	72
6.4.2	Ley de Mezclas.....	74
6.4.3	Experimentos con mezclas.....	75

7	MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA ESTUDIAR LOS MATERIALES.....	79
7.1	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	79
7.2	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS).....	80
7.3	ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	80
7.4	ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	81
7.5	ANÁLISIS DE ESPECTROMETRÍA POR TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO (FTIR).....	82
7.6	PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MATRICES CEMENTICIAS.....	83
7.6.1	Módulo de rotura y módulo de elasticidad del fibrocemento.....	84
7.6.2	Resistencia a la compresión del fibrocemento.....	86
7.7	DENSIDAD Y ABSORCIÓN DE AGUA DE LAS MATRICES CEMENTICIAS.....	88
7.7.1	Determinación de la densidad.....	88
7.7.2	Determinación de la absorción de agua.....	89
7.8	ENVEJECIMIENTO ACELERADO DE LAS MATRICES CEMENTICIAS MEDIANTE CICLOS DE CALOR/LLUVIA Y CO ₂	90
8	RESULTADOS - ESTUDIOS FÍSICOQUÍMICOS DE LOS ADITIVOS USADOS COMO REFUERZO EN MATRICES CEMENTICIAS.....	94
8.1	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS SOBRE LAS MICROFIBRAS DE CELULOSA.....	94
8.1.1	Pérdida de masa y rendimiento en la hidrólisis alcalina y el blanqueamiento de la cascarilla de arroz.....	94
8.1.2	Análisis de los datos de pérdida de masa en el tratamiento alcalino y el proceso de blanqueamiento.....	96
8.1.3	Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS).....	105
8.1.4	Morfología de la cascarilla de arroz por SEM.....	108
8.1.5	Propiedades térmicas de la cascarilla de arroz por análisis termogravimétrico (TGA).....	114
8.1.6	Análisis estructural por difracción de Rayos-X.....	118
8.1.7	Análisis vibracional por FTIR.....	120
8.2	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE LAS MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	123
8.2.1	Composición química elemental por Fluorescencia de Rayos-X (XRF).....	123
8.2.2	Morfología de las partículas de sílice.....	124
8.2.3	Distribución de tamaño de las NPs de sílice por medio de Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	126
8.2.4	Modos vibracionales de las micro y nanopartículas de sílice por Espectroscopía por Transformada de Fourier en el Infrarrojo (FTIR).....	127
9	RESULTADOS - ESTUDIOS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, FÍSICOQUÍMICAS Y LA DURABILIDAD DE LAS MATRICES CEMENTICIAS.....	129

9.1	PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MORFOLÓGICAS Y TÉRMICAS DEL FIBROCEMENTO REFORZADO.....	129
9.1.1	Análisis estructural del fibrocemento por XRD.....	129
9.1.2	Análisis morfológico del fibrocemento por SEM.....	134
9.1.3	Modos vibracionales del fibrocemento por FTIR.....	139
9.1.4	Propiedades térmicas del fibrocemento por TGA.....	141
9.2	DENSIDAD Y ABSORCIÓN DE AGUA DE LAS MATRICES CEMENTICIAS.....	147
9.3	MEDIDA DEL MÓDULO DE ROTURA Y MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LAS MATRICES CEMENTICIAS.....	153
9.4	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE LAS MATRICES CEMENTICIAS.....	162
9.5	ENVEJECIMIENTO DEL FIBROCEMENTO Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y FISICOQUÍMICAS.....	165
9.5.1	Análisis morfológico del fibrocemento envejecido.....	165
9.5.2	Análisis vibracional por FTIR del fibrocemento envejecido.....	172
9.5.3	Análisis estructural del fibrocemento envejecido.....	178
9.5.4	Análisis de las propiedades térmicas del fibrocemento envejecido.....	180
9.5.5	Variación de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del fibrocemento en función de los ciclos de envejecimiento.....	184
10	ANÁLISIS DE COSTOS.....	190
11	ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DEL PRODUCTO.....	192
12	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	197
12.1	CONCLUSIONES.....	197
12.2	TRABAJOS FUTUROS.....	199
13	BIBLIOGRAFÍA.....	201

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Cascarilla de arroz y sus principales componentes. Tomado de [73].....	30
Figura 2-2: Ilustración de los métodos “top-down” y “bottom-up”, utilizados para la fabricación de nanomateriales. Fuente propia.....	32
Figura 3-1: Propuesta de economía circular Agroamb (2018).....	48
Figura 6-1: a) Montaje utilizado para el tratamiento alcalino, b) Montaje utilizado para el proceso de blanqueamiento.....	59
Figura 6-2: Diagrama de flujo del proceso de extracción de las microfibras de celulosa a partir de la cascarilla de arroz.....	60
Figura 6-3: a) cascarilla de arroz cruda, b) cascarilla de arroz molida.....	61
Figura 6-4: Fotografías del proceso de lixiviación ácida, a) preparación de la solución, b) agitación magnética, c) lavado y filtrado de la solución.....	62
Figura 6-5: Molino planetario de alta energía usado para la obtención de NPs de sílice....	63
Figura 6-6: Diagrama de flujo para el proceso de obtención de micro o nanopartículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz.....	63
Figura 6-7: Proceso de sonicado de las NPS, a) y b) NPs dispersadas, c) equipo de sonicación Branson.....	65
Figura 6-8: Materia prima utilizada para la elaboración de las placas de fibrocemento: a) cemento, b) carbonato de calcio, c) fibra PVA, d) fibra de celulosa, e) micropartículas de sílice, f) nanopartículas de sílice, g) bentonita. Fuente propia.....	66
Figura 6-9: a) máquina para el moldeo de los componentes, b) agitación inicial de las fibras y la sílice, c) pasta de cemento.....	69
Figura 6-10: Proceso de moldeo de las probetas para el ensayo de compresión. Adaptado de [144].....	70
Figura 6-11: Proceso de compactación de la pasta, a) molde de plástico, b) mezcla en los moldes, c) probetas después de 28 días de curado.....	70
Figura 6-12: a) Molde para briqueta de flexión b) Briquetas con 28 días de curado.....	71

Figura 6-13: Representación de un sistema en estudio de diseño estadístico de experimentos. Tomado de [146].....	73
Figura 6-14: a) Región experimental para $q = 3$, b) región de interés (triángulo equilátero). Tomado de [147].....	76
Figura 6-15: a) Región experimental para $p = 2$	77
Figura 7-1: (a) Ensayo de flexión por el método de 3 puntos aplicado al fibrocemento, y (b) deflexión de la briqueta durante el ensayo de flexión.....	84
Figura 7-2: a) Montaje inicial de la prueba de compresión, b) aplicación de la carga en la muestra, c) Fractura de la probeta.....	86
Figura 7-3: Gráfica esfuerzo vs deformación obtenida del ensayo de compresión.....	88
Figura 7-4: a) cámara de envejecimiento parte exterior, b) cámara de envejecimiento parte interior, c) sensor de nivel de agua. Fuente propia.....	91
Figura 7-5: a) Probetas de fibrocemento sumergidas en agua para el proceso de envejecimiento acelerado, b) cámara de envejecimiento acelerado con las muestras a estudiar, c) descripción del sistema de control del equipo.....	92
Figura 8-1: Gráfica para efectos estandarizados del tratamiento alcalino con un nivel de significancia de 0,05. Donde A: Concentración de hidróxido de sodio, B: Temperatura y C: Tiempo de reacción.....	98
Figura 8-2: Efectos principales para el porcentaje de pérdida de masa del tratamiento alcalino: a) Concentración de hidróxido de sodio, b) Temperatura y c) Tiempo; y gráficos de doble interacción: d) Temperatura - Concentración de Hidróxido de Sodio, e) Tiempo - Concentración de Hidróxido de Sodio y f) Tiempo - Temperatura. En valores codificados.	99
Figura 8-3: Grafica de contorno del porcentaje de pérdida de masa del tratamiento alcalino en función de a) Concentración y Temperatura, b) Tiempo y Concentración, y c) Tiempo y Temperatura.....	101
Figura 8-4: Gráfica de Probabilidad Normal de Efectos Estandarizados para el proceso de blanqueamiento ($\alpha=0.05$), donde A: Concentración de Hipoclorito de Sodio, B: Temperatura y C: Tiempo.....	102

Figura 8-5: Gráfica de efectos principales para el porcentaje de pérdida de masa del blanqueo para a) Concentración de hipoclorito de sodio, b) Temperatura y c) Tiempo; y Gráfica de Interacción para el Porcentaje de Pérdida de Masa del Blanqueo d) Temperatura - Concentración de Hipoclorito de Sodio, e) Tiempo - Concentración de Hipoclorito de Sodio y f) Tiempo - Temperatura. En valores codificados.....	103
Figura 8-6: Gráficas de contorno del porcentaje de pérdida de masa en el proceso de blanqueamiento en función de a) concentración y temperatura, b) tiempo y concentración, c) tiempo temperatura.....	105
Figura 8-7: Solución control y solución residual obtenida de la hidrólisis alcalina. Fuente propia.....	106
Figura 8-8: a) Espectro UV-VIS de cada uno de las condiciones experimentales del tratamiento alcalino y b) Relación de la masa eliminada durante el tratamiento alcalino vs absorbancia medida por UV-VIS.....	106
Figura 8-9: Imágenes de la Cascarilla de arroz a) Cruda, b) Hidrolizada; y Celulosa c) Primer Lavado y d) Segundo Lavado.....	108
Figura 8-10: Imágenes SEM para a) cascarilla de arroz cruda, b) cascarilla de arroz hidrolizada y c) microfibras de celulosa.....	110
Figura 8-11: Histograma del diámetro de las microfibras de celulosa, con la distribución de probabilidad LogNormal. Fuente propia.....	111
Figura 8-12: Morfología de la cascarilla de arroz hidrolizada, a y b) Experimento 4, c y d) Experimento 8.....	112
Figura 8-13: Micrografías de las muestras de celulosa blanqueada obtenidas en el primer lavado, a) Experimento 4, b) Experimento 5 y c) distribución de tamaño del diámetro de la celulosa blanqueada del experimento 4.....	113
Figura 8-14: Termograma: a) de la cascarilla de arroz cruda, b) cascarilla de arroz hidrolizada y c) microfibras de celulosa.....	114
Figura 8-15: Patrón de Difracción de Rayos X de la cascarilla de arroz cruda (Rice husk), hidrolizada (Rice husk-H) y blanqueada (Cellulose). Fuente propia.....	119
Figura 8-16: Espectro Infrarrojo por Transformada de Fourier de la cascarilla de arroz, la cascarilla hidrolizada y las microfibras de celulosa.....	122

Figura 8-17: a) Ceniza sin tratamiento químico, b) ceniza tratada con ácido clorhídrico rica en sílice.....	124
Figura 8-18: a) Micrografía TEM de las NPs, b) Distribución de tamaño de las NPs.....	125
Figura 8-19: Distribución de tamaño de las NPs de sílice.....	126
Figura 8-20: Espectros IR, a) micropartículas de sílice, b) nanopartículas de sílice.....	128
Figura 9-1: Patrones de XRD del fibrocemento adicionado con: a) micropartículas de sílice, b) nanopartículas de sílice. Donde: A: Alita, B: Belita, C: Calcita, E: Etringita, F: Ferrita, P: Portlandita, Q: Cuarzo y T: Tobermorita.....	130
Figura 9-2: Comparación de las intensidad relativas en muestras adicionadas microsílíce de los picos, a) Belita en $2\theta = 32,32^\circ$, b) Porlandita en $2\theta = 51,77^\circ$	131
Figura 9-3: Comparación de las intensidad relativas de los picos en las muestras adicionadas con NPs, a) belita en $2\theta = 32,30^\circ$, b) porlandita en $2\theta = 34,05^\circ$, c) porlandita en $2\theta = 56,27^\circ$ d) alita en $2\theta = 41,00^\circ$	132
Figura 9-4: Comparaciones de las intensidades de los picos para MC, MS-5 y NS-5, a) belita en $2\theta = 32,30^\circ$ y portlandita en $2\theta = 34,05^\circ$ y b) alita $2\theta = 41,34^\circ$	134
Figura 9-5: Micrografías SEM del fibrocemento (muestra control), a) micrografía a 2000X, b) micrografía a 4000X, c) micrografía a 20000X.....	136
Figura 9-6: Análisis de composición química elemental en la muestra de fibrocemento sobre toda el área mostrada en la micrografía.....	136
Figura 9-7: Micrografías SEM del fibrocemento con 5% de micropartículas de sílice (MS-5), a) muestra a 10000X, b) muestra a 20000X. Donde A: Alita (silicato tricálcico), P: Portlandita, G: Gel de tobermorita.....	137
Figura 9-8: Micrografías SEM del fibrocemento con 5% de nanopartículas de sílice (NS-5), a) muestra a 10000X, b) muestra a 20000X.....	138
Figura 9-9: Análisis de composición química elemental en la muestra de fibrocemento sobre toda el área mostrada en la micrografía.....	139
Figura 9-10: Espectros FTIR de las muestras de fibrocemento MC, MS-5 y NS-5.....	140
Figura 9-11: Termogramas, a) Muestras control, b) Muestra con 5% de microsílíce, c) Muestra con 5% de nanosílíce.....	142

Figura 9-12: a) Densidad de probetas de fibrocemento con diferentes porcentajes de adición de sílice, b) línea de tendencia de la densidad de las muestras adicionadas con microsílíce, c) línea de tendencia de la densidad de las muestras adicionadas con nanosílíce.	149
Figura 9-13: a) Absorción de agua de probetas de fibrocemento con diferentes porcentajes de adición de sílice, b) línea de tendencia de la absorción de las muestras adicionadas con microsílíce, c) línea de tendencia de la absorción de las muestras adicionadas con nanosílíce.	152
Figura 9-14: a) Módulo de rotura, b) Módulo de elasticidad de las muestras de fibrocemento.	154
Figura 9-15: Mecanismo de reacción entre las nanopartículas y el hidróxido de calcio. Tomado de [129].	157
Figura 9-16: Efecto filler de la sílice en la pasta de cemento, a) cemento sin adición, b) cemento adicionado con sílice. Adaptado de [207].	157
Figura 9-17: Resistencia a la compresión de matrices cementicias reforzadas con diferentes porcentajes de sílice.	163
Figura 9-18: Morfología del fibrocemento a 93X, a) Muestra control sin envejecimiento, b) Muestra control con envejecimiento a 40 ciclos, c) Muestra con 5% de NPs de sílice sin envejecimiento, d) Muestra con 5% de NPs de sílice con envejecimiento a 40 ciclos.	166
Figura 9-19: Morfología del fibrocemento a 500X, a) Muestra control sin envejecimiento, b) Muestra control con envejecimiento a 40 ciclos, c) Muestra con 5% de NPs de sílice sin envejecimiento, d) Muestra con 5% de NPs de sílice con envejecimiento a 40 ciclos.	168
Figura 9-20: Representación del proceso de degradación alcalina de las fibras naturales en la matriz cementicia. Adaptado de [211].	169
Figura 9-21: a) Mecanismos de interacción entre la matriz cementicia y las fibras, b) Modelado físico del desprendimiento y extracción de fibras mediante prueba de extracción de fibras. Adaptado de [213]. Donde FC: Fibrocemento.	170
Figura 9-22: Morfología de las muestras de fibrocemento con 40 ciclos de envejecimiento a 20000 aumentos, a) Muestra control MC, b) Muestra con 5% de adición de NPs de sílice NS-5. Donde A: Alita, C-S-H: Gel de tobermorita.	172

Figura 9-23: Espectros FTIR de las muestras de fibrocemento sometidas a proceso de envejecimiento a 0, 30 y 40 ciclos, a) MC, b) MS-5 y c) NS-5.....	173
Figura 9-24: a) corrimiento de la banda Si-O debido a la carbonatación en la muestra MS-5, b) comparación de la intensidad de las bandas asociadas al carbonato de calcio en la muestra MS-5.....	174
Figura 9-25: Análisis estructural de las muestras de fibrocemento con 0 y 40 ciclos de envejecimiento acelerado, a) MC, b) MS-5 y c) NS-5. Donde: A: Alita, B: Belita, C: Calcita, E: Etringita, P: Portlandita, Q: Cuarzo y T: Tobermorita.....	178
Figura 9-26: Cambios en las intensidad de las principales fases del fibrocemento para la Muestras con 5% de adición de micropartículas de sílice a 0, 15, 30 y 40 ciclos de envejecimiento. Donde: A: Alita, B: Belita, C: Calcita, E: Etringita, P: Portlandita,.....	179
Figura 9-27: Termogramas de las muestras de fibrocemento con 0 y 40 ciclos, a) Muestras control MC, b) Muestra con 5% de adición de micropartículas, c) Muestra con 5% de adición de nanopartículas.....	182
Figura 9-28: Variación de a) Módulo de rotura, b) Módulo de elasticidad, c) densidad, d) absorción de agua del fibrocemento en función de los ciclos de envejecimiento aplicados en las muestras MC, MS-5 y NS-5.....	187

LISTA DE TABLAS

Pág.	
	Tabla 2-1: Resumen de los antecedentes. Fuente propia.....28
	Tabla 2-2: Composición química del clínker (% en masa). Tomado de [84].....34
	Tabla 2-3: Características de las fases del clínker del cemento Portland. Tomado de [84] 34
	Tabla 2-4: Características de los productos típicos de hidratación en el cemento.....37
	Tabla 6-1: Factores y niveles del experimento para el tratamiento alcalino y el proceso de blanqueamiento.....58
	Tabla 6-2: Formulación para elaborar las muestras de fibrocemento. Donde: MC: Muestra control, MS: Muestras adicionadas con microsílíce al 1% 3%, 5% y 7% respectivamente, NS: Muestras adicionadas con nanosílíce al 1%, 3%, 5% y 7% respectivamente.....68
	Tabla 6-3: Variables en la elaboración de las probetas de fibrocemento.....73
	Tabla 6-4: Proporción de cemento y sílice en las mezclas.....78
	Tabla 7-1: Parámetros definidos durante el ciclo de envejecimiento acelerado.....92
	Tabla 8-1: Porcentajes de pérdidas de masa de cada experimento del tratamiento alcalino.95
	Tabla 8-2: Porcentaje de pérdida de masa en el proceso de blanqueamiento para los 8 experimentos propuestos.....95
	Tabla 8-3: Porcentajes de masa eliminados en cada etapa de descomposición en función de los tratamientos químicos.....117
	Tabla 8-4: Índices de Cristalinidad de la Cascarilla de arroz cruda e hidrolizada, y las Microfibras de Celulosa.....120
	Tabla 8-5: Bandas Características medidas por FTIR de la cascarilla de arroz cruda e hidrolizada, y las microfibras de celulosa.....122
	Tabla 9-1: Pérdida de masa para cada una de las zonas de la descomposición térmica del fibrocemento.....143
	Tabla 9-2: Contenido de portlandita y carbonato de calcio en las muestras de fibrocemento146

Tabla 9-3: Reacciones de carbonatación de los principales minerales hidratados presentes en el cemento. Adaptado de [207].....	176
Tabla 9-4: Pérdida de masa para cada una de las zonas de la descomposición térmica del fibrocemento para las muestras con 0 y 40 ciclos de envejecimiento.....	182
Tabla 9-5: Contenido de portlandita y carbonato de calcio en las muestras de fibrocemento. Donde MC: Muestras control, MS5: Muestra adicionada con 5% de microsílíce, NS5: Muestras adicionada con 5% de nanosílíce.....	183
Tabla 10-1: Análisis de costo para la fabricación de placas de fibrocemento.....	190

1 INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, la producción mundial de arroz en el año 2022 fue de 503.3 millones de toneladas [1] y de este total, cerca del 20% corresponde a la cascarilla de arroz, es decir, 100,7 millones de toneladas. En Colombia, Fedearroz estimó que la producción de arroz fue de 912.267 toneladas para el primer semestre del 2022. La biomasa generada por los residuos agrícolas es uno de los temas más desafiantes en la actualidad, que está ganando serias consideraciones debido a la contaminación medioambiental impulsada por el crecimiento poblacional y la inadecuada disposición final que se le da a estos desechos [2].

La cascarilla de arroz es un material orgánico/inorgánico y sus principales componentes son hemicelulosa, celulosa, lignina y sílice [3], [4]. Esta composición química hace que no sea fácilmente descompuesta por las bacterias y por lo tanto, que se acumule en el ambiente [5], [6]. Cuando la cascarilla es sometida a un proceso de incineración, se obtiene un material inorgánico rico en sílice [7], [8]. La cascarilla también es utilizada como materia prima para la obtención de fibras lignocelulósicas y materiales puzolánicos usados como aditivos en el cemento Portland [9], [10], [11], [12], [13]. En la literatura existen diferentes reportes sobre la extracción de sílice pura a partir de la ceniza de cascarilla de arroz por diversos métodos [14], [15]. Sin embargo, algunos de estos procesos son costosos, complejos o requieren una gran cantidad de energía. Por esta razón, se requieren métodos de fácil implementación en las industrias de la construcción para obtener nanosílice a partir de este residuo. El método de molienda mecánica, que es un método utilizado para la reducción de tamaño de partícula de los materiales, no es lo suficientemente usado a nivel industrial para la síntesis de nanopartículas de sílice a partir de la ceniza de cascarilla de arroz. En comparación con otros métodos, este proceso tiene ventajas como versatilidad, escalabilidad reproducibilidad, temperatura moderada de proceso, reducción de riesgos asociados al uso de reactivos químicos y una menor contaminación [16]. Sin embargo, se requiere más investigaciones que conduzcan a la implementación de estas técnicas en las industrias de materiales para la construcción.

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 [17]. El asbesto servía de forma óptima y durable como refuerzo en los compuestos a base de cemento, pero comenzó a generar diversos problemas en la salud de las personas [18], [19]. Este hecho generó un reto muy importante en las industrias comercializadoras de materiales para la construcción en los últimos años, ya que tuvieron que modificar sus procesos y formulaciones para eliminar el uso del asbesto y buscar fibras alternativas, con la finalidad de cumplir con las reglamentaciones gubernamentales. En Colombia, se aprobó la Ley 1968 del 11 de julio de 2019 “Ley Ana Cecilia Niño”: por el cual se prohíbe el uso de asbesto en el territorio nacional y se establecen garantías de protección a la salud de los colombianos a partir del 2021 [20]. Por tal motivo, el reemplazo de esta fibra mineral se ha hecho por diferentes tipos de fibras que confieren al fibrocemento excelentes propiedades mecánicas en comparación con el cemento sin adición de fibras [21]. Entre las fibras empleadas, las de celulosa ofrecen numerosas ventajas ya que son renovables, biodegradables, no tóxicas [22], con naturaleza hidrofílica e higroscópica, están disponibles a un costo relativamente bajo en comparación con otras fibras disponibles comercialmente [23] y son buenas candidatas para matrices hidráulicas como la del fibrocemento [24].

Los compuestos a base de cemento reforzados con fibras vegetales como la celulosa, sufren un proceso de deterioro y envejecimiento con el paso del tiempo, como resultado de un ambiente húmedo y altamente alcalino generado por la presencia del hidróxido de calcio en la matriz cementicia [25]. Estas condiciones promueven una reducción en la resistencia y durabilidad de este material compuesto. El proceso de envejecimiento se debe a la mineralización de las fibras y da como resultado la reducción de la resistencia a la tracción de las fibras, así como una disminución en la adhesión fibra-matriz [26]. Con el fin de extender la durabilidad del cemento y reducir su alta alcalinidad, se puede sustituir parcialmente la cantidad de cemento por materiales puzolánicos como la sílice, y en especial ha llamado mucho la atención la adición de micro y nanopartículas de sílice. El comportamiento a largo plazo de los materiales a base de cemento puede evaluarse

mediante mediciones en tiempo real del material expuesto a condiciones naturales durante varios años. Durante el envejecimiento del fibrocemento se generan cambios físicos y químicos, los cuales pueden ser cambios en la hidratación de los componentes del cemento, reducción en la reactividad, cambios en la porosidad, liberación de calor retardada, expansiones debido a las reacciones químicas, cambios en su composición debido a la exposición de gases y agua, entre otros. Otro de los procesos de envejecimiento que sufre el cemento es la corrosión electroquímica como resultado del proceso de carbonatación y constituye una de las principales causas de deterioro de las estructuras a base de cemento, especialmente aquellas situadas en zonas húmedas. La carbonatación es el proceso mediante el cual el CO_2 presente en la atmósfera se difunde través del cemento y reacciona con los componentes alcalinos del cemento hidratado; produciendo una disminución del pH en la matriz. Los productos de esta corrosión son óxidos expansivos, que inician la formación de grietas en el hormigón [27]. Sin embargo, estudiar la durabilidad del fibrocemento durante 10 años o más resulta ser muy poco práctico y costoso. En este sentido los ensayos de envejecimiento acelerado resultan ser útiles para este propósito. En un periodo de unas cuantas semanas se podrían estudiar los cambios en las propiedades físico-químicas y mecánicas del cemento como resultado de someter el material a condiciones de envejecimiento acelerado [28].

El uso de nanomateriales se ha venido implementado como aditivos de refuerzo en los materiales para la construcción y esto ha promovido grandes avances tecnológicos para este tipo de industrias. Los nanomateriales pueden dar como resultado mejores propiedades mecánicas y durabilidad en los materiales a base de cemento [29], [30]. En la literatura se encuentran reportes del uso de diferentes nanomateriales como aditivos en materiales a base de cemento [31], [32], [33], [34]. Aunque el uso de nanopartículas (NPs) en materiales a base de cemento comenzaron desde principios de la década de 2000, hay muchos artículos enfocados en el cemento y hormigón; por lo tanto se requieren más estudios sobre el efecto de la adición de NPs de sílice extraídas a partir de la cascarilla de arroz en el cemento reforzado con fibras [35].

En cuanto a los procesos de envejecimiento acelerado se han encontrado estudios donde se aplican ciclos de hielo/deshielo, calor/lluvia, radiación infraroja y ultravioleta, carbonatación, para evaluar la durabilidad de concretos y cementos adicionados con humo de sílice o micropartículas de sílice. Por ejemplo, Sadrolodabae y colaboradores [36] estudiaron el efecto del envejecimiento acelerado sobre las propiedades mecánicas y microestructurales de compuesto de cemento reforzado con fibras recicladas de lino. En esta investigación utilizaron ciclos de humedad y calor, y de hielo y descongelamiento. Los resultados sugirieron que la adición de humo de sílice podría proteger las fibras de la fragilidad, ofreciendo así la mayor durabilidad al aumentar las resistencias a la flexión y a la tracción. Attar y colaboradores [37] estudiaron el impacto de métodos de envejecimiento acelerado a escala de laboratorios para estudiar las reacciones álcali-sílice sobre la resistencia a la corrosión del concreto. En este estudio sumergieron las muestras en soluciones alcalinas y evaluaron el deterioro del concreto reforzado mediante mediciones de expansión, fisuración, difusividad aparente y resistividad superficial, y ensayos de resistencia a la compresión, tracción dividida y flexión. Filho y colaboradores [38] estudiaron la cinética de degradación y los mecanismos de envejecimiento de compuestos a base de fibrocemento reforzados con fibras de sisal y metacaolín. En este estudio los compuestos fueron sometidos a 5, 10, 15, 20 y 25 ciclos de calor-lluvia, y posteriormente se evaluaron los cambios en sus propiedades mecánicas y físico-químicas en función de los ciclos aplicados. Los resultados mostraron los mecanismos de degradación de las fibras. En este sentido, se observó la mineralización de las fibras debido a la precipitación de hidróxido de calcio en la superficie de la fibra, también se identificó la degradación de celulosa, hemicelulosa y lignina debido a la adsorción de iones calcio e hidroxilo. El proceso de degradación ocurre rápidamente y después de 10 ciclos de calor-lluvia, también se observó un deterioro en la resistencia a la flexión del material. Con base en la revisión mostrada y de acuerdo a nuestro conocimiento, se ha encontrado que los estudios relacionados con la durabilidad del fibrocemento adicionado con partículas de sílice (especialmente con nanopartículas) sometido a procesos de envejecimiento acelerado en condiciones de calor, lluvia y ambiente rico en CO₂ son escasos y poco concluyentes. Por esta razón, el desarrollo de esta investigación permitió contribuir a la generación de nuevo

conocimiento para comprender cómo cambian las propiedades mecánicas, físico-químicas de este material con el paso del tiempo, cuando se somete a este tipo de ensayos acelerados a escala de laboratorio.

En Colombia, una de las empresas comercializadoras de fibrocemento es Toptec SA. En su área de investigación, calidad, y desarrollo se han realizado diversos estudios acerca de las placas de fibrocemento. Uno de sus estudios se enfocó en determinar cuál es la incidencia de la materia prima (cemento, sílice y fibras) sobre las propiedades del producto terminado [39]. Este estudio permitió, por ejemplo, comprender el efecto de la cantidad de sílice incorporada en el material sobre algunas propiedades como la resistencia mecánica, la densidad y la absorción del fibrocemento. La propuesta ahora es estudiar el efecto de la incorporación de micro y nanopartículas de sílice sobre las propiedades físico-químicas, mecánicas y la durabilidad del fibrocemento. Mediante el desarrollo de esta investigación se pretende determinar cuál es el nivel óptimo de adición de sílice que se debe incorporar en el fibrocemento para mejorar sus propiedades y su durabilidad.

En el capítulo 1 se presenta la introducción de este trabajo de Tesis Doctoral, en el capítulo 2 se hace una revisión del estado del arte y del referente teórico, en el capítulo 3 se describe la justificación, en el capítulo 4 se presenta el área problema y la pregunta de investigación, en el capítulo 5 se abordan los objetivos propuestos en esta investigación, en el capítulo 6 se describe la metodología experimental llevada a cabo en las dos etapas propuestas en el desarrollo experimental, en el capítulo 7 se describen los métodos y técnicas de caracterización para estudiar la materia prima (microfibras de celulosa y sílice) y el fibrocemento, en el capítulo 8 se presentan los resultados de los análisis de la materia prima y en el capítulo 9 se presentan los resultados y discusión de los análisis físico-químicos, mecánicos y de durabilidad del fibrocemento adicionado con micro y nanopartículas de sílice.

2 REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE Y REFERENTE TEÓRICO

2.1 REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE Y ANTECEDENTES

A principios del siglo XIX 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*”. En 1900, el ingeniero L. Hatschek fue uno de los pioneros en la elaboración de fibrocemento. Hoy en día es muy común la manufactura de compuestos a base de cemento fibroreforzado elaborados por el método Hatschek [40]. Este es un proceso semi-continuo que abarca tres pasos: formación de las capas, formación de las placas y curado [41]. Originalmente se utilizaba el asbesto como fibra de refuerzo, cuando se encontraron los problemas que ésta fibra provocaba en la salud de las personas, se fue reemplazando su uso por otros tipos de fibras [42].

Gracias a los avances en la ingeniería de materiales, los productos a base cemento están evolucionando, de tal forma que se le están incorporando una mayor variedad de aditivos como acelerantes, superplastificantes y nanoaditivos [43] para satisfacer las necesidades del mercado y, mejorar el rendimiento desde la perspectiva de su desempeño funcional y sostenibilidad ambiental [44]. El uso nanomateriales como aditivos en el fibrocemento, ha sido estudiado con el fin de entender el efecto de estos materiales en sus propiedades físicas, químicas y reológicas y en su durabilidad.

En la literatura se han hecho diversos reportes acerca de la utilización de este subproducto de la industria arrocera durante la última década [45]. Algunos resultados han mostrado que la ceniza de la cascarilla de arroz es utilizada como fuente de sílice amorfa de alta pureza [46], [47], [48]. El polvo de sílice amorfo es una materia prima básica ampliamente utilizada en industrias como electrónica, cerámicos, polímeros, productos farmacéuticos, como aditivo para cemento, entre otros usos [49], [50], [51]. 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 [14]. Gehan et al., [14] reportaron la obtención de nanopartículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz por medio de tratamiento térmicos y químicos. Esta sílice obtenida 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. Masoud y colaboradores [16] reportaron la cantidad de ceniza obtenida de la cascarilla de arroz corresponde al 20% total del volumen inicial. Este residuo tiene como componente principal sílice (alrededor de un 94% de la masa total), la cual es empleada para la preparación de nanopartículas de sílice por medio de molienda mecánica de alta energía en un molino planetario de bolas. De dicha investigación se concluyó que para la obtención de las nanopartículas de sílice es más efectivo el proceso de molienda mecánica a 3 h y una frecuencia de 600 rpm. Della y colaboradores [52] extrajeron sílice con alta área superficial a partir de la ceniza de la cascarilla de arroz. Para aumentar la pureza de la sílice, se incineró a 700°C durante 6 h. 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 y colaboradores [49] informaron que la sílice de tamaño nanométrico se puede obtener por varios métodos como por ejemplo por sol-gel y técnicas de descomposición térmica, sin embargo resultan ser muy costosas lo que limita su aplicación. Por otro lado, la cascarilla de arroz resulta ser una materia prima bastante accesible y amigable con el medio ambiente para la obtención de nanopartículas de sílice. De esta investigación se destaca que los polvos de tamaño ultrafino de sílice pueden ser obtenidos por descomposición no isotérmica de la cascarilla de arroz en una atmósfera de oxígeno. Usaron las técnicas de TEM, SEM, XRD, FTIR para estudiar la morfología, tamaño de partícula y área superficial de las nanopartículas obtenidas. El tamaño promedio de estas nanopartículas era de 20 nm.

Por otro lado, se han desarrollado estudios acerca del efecto de la adición de nanopartículas en el fibrocemento. Por ejemplo Tobón y colaboradores [53] investigaron el efecto de la adición de NPs de sílice en el cemento Portland, para generar un material compuesto de alto desempeño desde un punto de vista físico y mecánico en comparación con cementos adicionados con aditivos convencionales 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 NPs de sílice en el desempeño del cemento. Aunque no hay suficientes estudios enfocados en este tema, aún falta definir los mecanismos de interacción de estos

aditivos con el cemento Portland durante el proceso de hidratación, definición de los porcentajes óptimos de adición de las nanopartículas y, su aporte real a la resistencia mecánica. Shih y colaboradores [34] investigaron el efecto de la adición de NPs 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 del material. Sus resultados experimentales mostraron que la adición de un 0.60% de la nanosílice incrementaba la resistencia a la compresión en un 43.8% respecto a la muestra sin adiciones. Qing y colaboradores [54] estudiaron la influencia de la adición de humo de sílice y las de NPs 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 pasan los días de hidratación (1, 3, 28 y 60 días). Kamasamudram y colaboradores [55] analizaron los efectos sobre la reología, hidratación, resistencia a la compresión y a la fractura del cemento adicionado con nanofibras de celulosa y nanopartículas de sílice. Los resultados mostraron que la adición de sílice mejora la resistencia del compuesto hasta en un 75% en comparación con el cemento sin aditivos, también extiende la durabilidad de las fibras al promover una reducción del ataque alcalino que puede sufrir la celulosa. Este ataque alcalino ocurre debido a la alta alcalinidad de la matriz cementicia debido a la presencia del hidróxido de calcio, así como a las condiciones de humedad a las que se encuentra expuesto el material. El $\text{Ca}(\text{OH})$ puede reaccionar con la celulosa hasta descomponerla o degradarla, lo que puede resultar en la pérdida de la integridad estructural y la necesidad de reemplazar o reparar la celulosa con el paso del tiempo [28].

Sánchez y colaboradores [56] se concluyeron que las NPs pueden actuar como centros de nucleación para promover las diferentes fases hidratadas del cemento. Estos aditivos promueven o aceleran la hidratación del material, debido a su alta reactividad; adicionalmente, actúan como nanoreforzamiento y nanorellenos, lo que genera una densificación de la microestructura de la zona de transición interfacial (ITZ) entre la pasta

y los agregados de tamaño fino o gruesos (áridos) utilizados en las mezclas de cemento. Este hecho también conlleva a una reducción en la porosidad de la matriz cementicia. En la literatura existen reportes enfocados en el uso de nanomateriales para proteger los materiales a base de cemento y retrasar el deterioro que sufren estos materiales cuando se exponen a diferentes procesos envejecimiento acelerado. Por ejemplo, Vaca y colaboradores [57] estudiaron el efecto de NPs de sílice sin funcionalizar y funcionalizadas con tetrametildisiloxano y ácido nítrico, como tratamiento superficial de mantenimiento preventivo en concreto envejecido por carbonatación, para promover un aumento en la resistividad eléctrica de la matriz cementante. En este estudio encontraron que hay una disminución en el grado de penetración de CO_2 y una disminución en la permeabilidad del material debido al efecto hidrofóbico generado en la matriz cementicia debido a la adición de sílice. Estos investigadores concluyeron que la adición de sílice podría retardar el deterioro de compuestos a base de cemento expuestos ante ambientes ricos en CO_2 .

Cabral y colaboradores [58] estudiaron el envejecimiento acelerado de compuestos a base de cemento reforzado con fibras celulósicas. Para esto, sometieron al material a ciclos de mojado y secado, los cuales simulaban el efecto de la variación climática, permitiendo la penetración de agua alcalina en los poros de la matriz cementicia. En su investigación determinaron las propiedades térmicas, estructurales, morfológicas y mecánicas. Sus resultados arrojaron que las muestras con proceso de carbonatación presentaban un módulo de ruptura y un módulo de elasticidad mayor que las muestras sin proceso de carbonatación. Wei y colaboradores [59] reportaron la influencia de diferentes condiciones de envejecimiento acelerado en muestras de cemento reforzados con fibras de sisal, cuya duración de los ciclos las establecieron en 0, 10, 30, 60, 100 y 150 días. Los investigadores evaluaron la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad y la tenacidad de las muestras en función del número de ciclos, sus resultados mostraron que las propiedades mecánicas disminuían conforme se realizaban los ciclos de envejecimiento. Por ejemplo, la resistencia a la flexión de las muestras envejecidas con ciclos de mojado y secado, tenían un valor de 7.09 MPa para la muestra control (sin envejecimiento) y 2.19 MPa para la muestra con 150 días. Esto evidencia que, las muestras a base de cemento se deterioran conforme se van

incrementando los ciclos de envejecimiento. Mumanya y colaboradores [60], evaluaron los mecanismos de envejecimiento acelerado y degradación ambiental de concretos textiles reforzados con fibras de polipropileno mediante una cámara de envejecimiento, donde el material se sometía a ciclos de calor/lluvia y a un ambiente rico en CO₂. Los concretos textiles se refieren a un tipo de material compuesto que combina concreto (cemento, agregados, fibras y agua) con una armadura o refuerzo de tejido textil; este tipo de formación le confiere alta resistencia a la compresión a este material. Sus resultados mostraron que estos ciclos de envejecimiento afectaban la microestructura de la matriz, generando un rompimiento de las fibras y un deterioro de su desempeño mecánico en la macro-escala. En la Tabla 2-1 se resumen algunas de las investigaciones previas consultadas en este trabajo

Tabla 2-1: Resumen de los antecedentes. Fuente propia

Tema	Breve descripción	Autor y Referencia
Extracción de sílice a partir de la cascarilla de arroz	Explicación de los diferentes métodos empleados para la extracción de sílice a partir de la cascarilla de arroz	Santana et al., (2018) [6]
		Zhang et al., (2016) [61]
		Sharma et al. (2014) [62]
		Tolba et al., (2015) [63]
		Ginting et al., (2014) [64]
Cemento adicionado con nanopartículas de sílice	Efecto de la adición de las nanopartículas de sílice en las propiedades físicas, mecánicas, reológicas y en la hidratación de matrices cementicias	Kamasamudram et al., (2021) [55]
		Dahlan (2021) [65]
		Seifan et al., (2021) [66]
		Balapour et al., (2018) [67]
		Zahedi et al., (2015) [68]
Durabilidad del fibrocemento y pruebas	Ensayos de envejecimiento acelerado, mediante ciclos de	Sekhar et al., (2018) [69]
		Cabral et al., (2017) [58]

de envejecimiento acelerado	secado, mojado y alimentación con dióxido de carbono, del fibrocemento para determinar su durabilidad y condiciones de servicio	Wei et al., (2014) [59] Silva et al., (2010) [26] Mumenta et al., (2010) [60] MacVicar et al., (2021) [28]
--------------------------------	---	---

Como ya se mencionó anteriormente, hacen falta más estudios en relación al efecto del envejecimiento acelerado, por medio de ciclos de calor-lluvia y ambiente rico en CO₂, sobre la durabilidad del fibrocemento reforzado con micro y nanopartículas de sílice. El desarrollo de esta investigación ha sido de mucha importancia y novedad en el avance del entendimiento de cómo cambian las propiedades mecánicas y físico-químicas de este material compuesto con el paso del tiempo, sobre todo cuando se somete a este tipo de ensayos acelerados en un entorno de laboratorio. Los resultados obtenidos en este estudio nos permitieron tener un mayor entendimiento fundamental del comportamiento del fibrocemento, así como de generar un aporte al conocimiento en relación con el efecto de la adición de sílice sobre la durabilidad de este material. Estos resultados también proporcionaron información valiosa para aplicaciones prácticas en una amplia gama de industrias, desde la construcción hasta la manufactura, donde la durabilidad y el comportamiento a largo plazo de estos materiales son parámetros muy importantes. El conocimiento generado en el desarrollo de esta tesis puede servir como base para el diseño y la selección de materiales más duraderos, lo que contribuye al avance en la ingeniería y la tecnología.

2.2 REFERENTE TEÓRICO

Para abordar este trabajo es importante hacer una revisión de algunas definiciones básicas de los materiales, procesos y aspectos teóricos de los diseños de mezclas utilizados en esta investigación.

2.2.1 Cascarilla de arroz como fuente de sílice

La planta de arroz se denomina científicamente como *Orizac Sativa* y pertenece a la familia de las gramíneas y su contenido de sílice es el más alto de todas las plantas gramíneas [70], por lo que se considera una fuente natural de sílice [49]. 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 [71], [72]. El grano de arroz (Figura 2-1) presenta diferentes partes entre las que se destacan el salvado, el germen, el endospermo y la cascarilla, la cual es aproximadamente el 20% del volumen total del grano de arroz [73].



Figura 2-1: Cascarilla de arroz y sus principales componentes. Tomado de [73]

La composición química de la cascarilla de arroz dependerá de la variedad del arroz, los componentes químicos del suelo, condiciones climáticas y localización geográfica [74]. Esta biomasa 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 propician su utilización como una alternativa para impulsar el uso racional de los recursos naturales y la preservación ambiental.

2.2.2 Dióxido de silicio (sílice)

El dióxido de silicio SiO_2 o sílice es el principal constituyente de las arenas de sílice y procede de rocas ricas en sílice y es considerado uno de los minerales más abundantes en la

corteza terrestre [75]. La microsílíce también conocida como “súper puzolana”, debido a las propiedades que proporciona como aditivo en el cemento. Según el ACI 116R (American Concrete Institute) [76], la sílice se define como un material muy fino y no cristalino que se puede obtener a partir del humo de sílice, y es producido en hornos de arco eléctrico como un subproducto de la producción de silicio o de aleaciones elementales que contienen silicio. La actividad puzolánica de un material se define como la capacidad de fijar hidróxido de calcio a temperatura ambiente en presencia de agua, originando productos sólidos, insolubles y dotados de resistencia mecánica durante un periodo de tiempo determinado permitiendo el fraguado o endurecimiento del cemento. La sílice reacciona con el hidróxido de calcio para formar silicato cálcico hidratado en la etapa inicial de curado de la pasta de cemento [77], lo que permite la hidratación de los productos anhidros del cemento para formar productos que confieren las características finales a la matriz cementicia

La sílice es un material extremadamente fino, que puede ser 100 veces más pequeño que el cemento y con un área de superficie específica entre 20 - 25 m²/g en promedio y esto sumado a su alto contenido de sílice amorfa, hace que tenga alta reactividad puzolánica. La sílice tanto en tamaño micro o nanométrico se utiliza como aditivo en materiales a base de cemento debido a que proporciona alta resistencia, durabilidad, resistencia al ataque de sulfatos y baja permeabilidad en la matriz cementicia [78].

Por otro lado, el humo de sílice es un subproducto de la producción del silicio o silicio ferroso, que implica la quema de arenas de cuarzo con coque en un horno eléctrico. Está compuesto de partículas muy finas y es un aditivo muy reactivo utilizado en la industria del concreto [79].

2.2.3 La molienda mecánica de alta energía para la obtención de nanomateriales

La nanotecnología abarca la manipulación, mediante la ciencia, la ingeniería y la tecnología, de los materiales en la nanoescala cuyas dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm (ASTM E2456-06) [80]. La materia a esta escala puede comportarse de manera diferente que el mismo material en bulk (volumen). Propiedades como el punto de fusión, el color, la resistencia, la reactividad química, pueden cambiar a cuando un material está en

tamaño nanométrico. Este cambio en las propiedades se debe a que un tamaño de partícula más pequeño implica un aumento en la energía y en el área superficial, lo que propician interacciones cuánticas electromagnéticas, confinamientos cuánticos, incremento en la tensión superficial, mejores propiedades catalíticas, entre otros efectos [81]. La mayoría de las propiedades únicas de las NPs requieren tanto que su tamaño sea del orden de los nanómetros y que estén dispersas sin aglomeración [82].

Existen dos métodos para fabricar nanomateriales. La primera aproximación es el **Método top-down**, que se basa en la reducción de un material macroscópico a nanoescala mediante técnicas de fractura, trituración, corte, molienda u otros procesos de reducción mecánica, por ejemplo algunos de estos métodos son la molienda mecánica, proceso Stöber, pulverización catódica (sputtering), síntesis hidrotermal [83]. El segundo método es el **Método bottom-up**, conocido como nanotecnología molecular o fabricación molecular, es un método en el que los nanomateriales se diseñan a partir de átomos, iones o componentes moleculares a través de un proceso de ensamblaje o autoensamblaje [83]. En este método los nanomateriales se forman mediante reacciones químicas controladas que permiten la autoorganización y el crecimiento dirigido de las partículas. Estos procesos se llevan a cabo en soluciones líquidas, donde los precursores se combinan y reaccionan entre sí para formar agregados nanométricos [56]. Algunos de estos métodos son el proceso sol-gel, condensación de fase de vapor y los procesos basados en aerosol. En la Figura 2-2 se esquematiza estas dos aproximaciones.

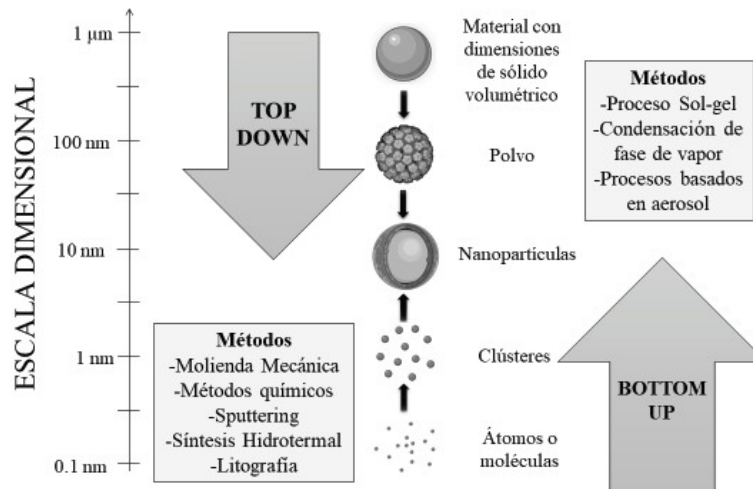


Figura 2-2: Ilustración de los métodos “top-down” y “bottom-up”, utilizados para la fabricación de nanomateriales. Fuente propia.

El método propuesto en esta Tesis Doctoral para la reducción del tamaño de las partículas de sílice es el método de molienda mecánica de alta energía. En términos generales, este proceso consiste en someter a un material a un proceso repetitivo de fractura, deformación y ensamblaje de las partículas que lo componen para reducir su tamaño, mezclar o dar forma a las partículas [84]. En el proceso de molienda el material se muele durante un tiempo y a una velocidad determinada hasta que se alcanza un estado estacionario y/o se obtienen la granulometría deseada que en este caso sería tamaño micrométrico o nanométrico. El tamaño de partícula puede ser ajustado controlando parámetros como tiempo de molienda, tamaño, masa y material de las bolas, entre otros [85]. En esta investigación se utilizó un molino planetario de alta energía, el cual es un equipo que es utilizado para aplicaciones en las que se desean obtener granulometrías muy finas, incluso en la escala nanométrica [85]. La fuerza centrífuga de este tipo de molinos es extremadamente alta lo que genera una energía de trituración muy alta, la cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda. La rueda principal gira en sentido contrario a los recipientes de molienda con una relación de velocidad que por lo general es de 1:1 o 1:2 [85]. El movimiento de las bolas al interior de los viales de molienda es afectado por un efecto de *Coriolis*, debido a movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la rueda principal. La diferencia de velocidad entre las bolas y los viales 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 planetarios de bolas [85].

2.2.4 Cemento Portland

El cemento portland está formado por conglomerantes hidráulicos inorgánicos y minerales, que en una granulometría muy fina y mezclados con agua forman pastas que fraguan y se endurecen a causa de las reacciones de hidrólisis e hidratación de sus constituyentes, dando lugar a la formación de productos hidratados como los silicatos cálcicos hidratados y de aluminatos hidratados [86].

Dentro del proceso de hidratación del cemento se generan cuatro fases mayoritarias del cemento que son C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF [87]. En la **Tabla 2-2** se muestra la composición química del clínker.

Tabla 2-2: Composición química del clínker (% en masa). Tomado de [86]

Fase	Fórmula	Abreviatura	Composición (%)
Silicato tricálcico	$3CaO SiO_2$	C_3S	46,0 – 79,0
Silicato bicálcico	$2CaO SiO_2$	C_2S	5,0 – 30,0
Aluminato tricálcico	$3CaO Al_2O_3$	C_3A	4,0 -16,0
Ferrito aluminato tetracálcico	$4CaO Al_2O_3 Fe_2O_3$	C_4AF	6,0 -18,0
Cal libre	CaO	C	0,1- 4,0
Óxido de magnesio libre	MgO	M	0,7 - 1,5

Las principales fases del clínker del cemento Portland son la alita, la belita, la celita, el ferrito aluminato tricálcico, la cal libre y el óxido de magnesio libre y son los encargados de reaccionar durante el proceso de fraguado de la pasta de cemento para formar los productos típicos de hidratación del cemento. En la **Tabla 2-3** se describen estas fases presentes en el cemento Portland.

Tabla 2-3: Características de las fases del clínker del cemento Portland. Tomado de [86]

Minerales anhidros	Características
Silicato tricálcico Alita ($3CaO SiO_2 : C_3S$)	Es un compuesto que se presenta en la fase sólida, se caracteriza por poseer un alto calor de hidratación y una velocidad de hidratación rápida, lo que se traduce en

	altas resistencias mecánicas a edades cortas. Cuando reacciona se transforma en productos de hidratación como el gel de tobermorita (CSH) y la portlandita (CH).
Silicato bicálcico Belita ($2\text{CaO SiO}_2 : \text{C}_2\text{S}$)	Posee un calor de hidratación bajo y una velocidad de hidratación lenta, presenta buenas resistencias mecánicas a largo plazo, los productos de hidratación que se forman a partir de reacción son el gel de tobermorita (CSH) y la portlandita (CH).
Aluminato tricálcico Celita ($3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 : \text{C}_3\text{A}$)	El calor de hidratación es muy elevado lo que acelera su reacción en el cemento, en presencia de yeso reacciona formando etringita, el producto que se obtiene es el sulfoaluminato de calcio hidratado, el cual tiene influencia en la durabilidad del material.
Ferrito aluminato tetracálcico ($4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{C}_4\text{AF}$)	El aluminoferrito tetracálcico contribuye poco al endurecimiento hidráulico y su reactividad hidráulica disminuye al aumentar el contenido de Fe_2O_3 del C_4AF . Reacciona de forma muy similar al C_3A , ya que reacciona en presencia de la etringita; sin embargo, no contribuye a la resistencia mecánica del material
Cal libre (CaO) y la periclasa (MgO)	Son componentes minoritarios del clínker. El óxido cálcico libre y el óxido de magnesio libre reaccionan con el agua para formar el hidróxido cálcico y el hidróxido de magnesio, que ocupan mayor espacio que los óxidos originales. Por lo tanto, pueden provocar expansiones dañinas; por lo que todas las normas del cemento limitan los contenidos de CaO y MgO libres.
Los compuestos de metales alcalinos	Son componentes minoritarios del clínker de cemento (sulfatos de metales alcalinos y el aluminato cálcico con metales alcalinos) que provienen de los materiales crudos y de las cenizas del combustible. El clínker contiene hasta un 2,0% en peso de óxidos de metales alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) y hasta un 2,0% en peso de sulfatos de metal alcalino. Si hay un exceso de metal alcalino se forma aluminato cálcico con metales alcalinos, con una composición y estructura cristalina similares a las del aluminato tricálcico. La cantidad total de metales alcalinos afecta de manera significativa al fraguado y al endurecimiento del cemento

2.2.5 Fibrocemento

▪ Generalidades del fibrocemento

El fibrocemento es un material utilizado en la industria de la construcción, especialmente en sistemas de construcción liviano [88]. Es un material compuesto por cemento, sílice, bentonita, agua, plastificante y fibras de PVA y de celulosa, el cual puede ser curado en un tiempo de 28 días bajo condiciones de temperatura, presión y humedad ambiental. Actualmente, las edificaciones urbanas deben ser más resistentes, duraderas, livianas, tener menor costo, tiempos de instalación más rápidos, la realización de estructuras simples o complejas [89] y generar el menor gasto energético posible [90]. El fibrocemento se caracteriza por tener una baja permeabilidad, baja densidad, fácil transporte e instalación, capacidad de aislamiento térmico y/o acústico, baja conductividad térmica, baja retracción, etc [91]. Por otro lado, la adición de fibras en la matriz cementosa tiene un impacto positivo en propiedades como resistencia a la flexión, fisuración, impacto, durabilidad; y los resultados muestran que la adición de estas fibras puede mejorar la tenacidad y ductilidad de este material [23].

Este material compuesto está ganando terreno en el mercado, de acuerdo con la información publicada en la página Web del Instituto Colombiano de Productores del Cemento (ICPC) y a Asogras el consumo per cápita de cemento en Colombia que está alrededor de los 233 Kg/habitante, para el año 2020, y aún está muy distante de países pequeños como Panamá que consume 617 kilos, y del promedio de América Latina, que es de 260 kilos [92]. Sin embargo, la industria de la construcción en Colombia tiene un gran impacto social, por la cantidad de empleos directos e indirectos que genera, ya que demanda gran cantidad de mano de obra, constituyéndose en uno de los principales motores de la economía colombiana.

El asbesto-cemento fue el primer compuesto de cemento reforzado con fibra fabricado en los tiempos modernos y, hasta hace algunos años, fue el material más consumido debido a la excelente compatibilidad entre el asbesto y la matriz cementante de Portland [17]. Sin embargo, se ha eliminado su uso en las industrias de la construcción, por tal motivo dichas industrias han tenido que buscar fibras de refuerzo alternativas al asbesto. Entre las fibras alternativas empleadas, se destacan las fibras de celulosa ya que no son peligrosas, son

renovables y fácilmente disponibles a un costo relativamente bajo. Además de esto, es bien sabido que las fibras de celulosa son particularmente sensibles al ataque alcalino. El uso de celulosa en compuestos a base de cemento, sin embargo, 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 [17].

▪ **Productos de hidratación del fibrocemento**

El cemento al mezclarse con agua comienza a fraguarse, este proceso es debido a las reacciones químicas de hidrólisis e hidratación (exotérmicas), a partir de sus minerales anhidros (ver **Tabla 2-4**) y da lugar a la formación de productos hidratados estables y mecánicamente resistentes. Los productos de las reacciones son principalmente silicatos y aluminatos de calcio hidratados, hidróxido de calcio y sulfoaluminatos hidratados. Como resultados de estas reacciones durante el endurecimiento de la pasta, se forman productos de hidratación como el silicato de calcio hidratado (gel de tobermorita), el hidróxido de calcio cristalino (portlandita) y el sulfoaluminato de calcio hidratados (etringita) [93]. En la Tabla 2-4 se describen las principales características de estos productos de hidratación típicos del cemento.

Tabla 2-4: Características de los productos típicos de hidratación en el cemento

Producto de hidratación	Características
Silicato Cálcico Hidratado Tobermorita $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ C-S-H	Es un material nanoestructurado y es el responsable de la armazón interna de la matriz cementicia y de su adherencia con los áridos en los morteros y hormigones. Es un contribuyente a la resistencia mecánica del material. Este gel, es el principal componente de las pastas de cemento y corresponde en volumen entre el 50% y 70% de ellas [94].
Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CH	El hidróxido de calcio es el segundo producto de hidratación más abundante en la pasta, se encarga de mantener el pH de la pasta en valores altos (12-13) y protege a la matriz contra la corrosión electroquímica. Es soluble en agua por lo que es fácilmente lixiviable y

	<p>eliminable como hidróxido de calcio. Puede reaccionar con sulfatos del exterior que penetren en la pasta de cemento formando sulfato de calcio. Este yeso así formado puede reaccionar con los aluminatos de calcio ya hidratados o aún anhidros presentes en la pasta cementante, dando lugar a la formación de trisulfoaluminato de calcio hidratado (etringita secundaria) que genera efectos expansivos. Puede experimentar una intensa carbonatación atmosférica por la acción del CO₂, formando carbonato de calcio [94].</p>
<p>Etringita 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O</p>	<p>Son sulfoaluminatos de calcio hidratados con una estructura que consiste en columnas y canales paralelas al eje de los prismas hexagonales. La formación de la etringita primaria (amorfa) comienza en los primeros minutos de la hidratación y se forma por la reacción del aluminato de calcio, el yeso y el agua. La formación de etringita primaria continúa incrementándose en cantidad y cristalinidad con el transcurso del tiempo, de forma que a los 6 días ya es posible apreciarla en cristales bien formados [94].</p>

2.2.6 Nanotecnología en el concreto y en el cemento

El primer científico en introducir el concepto de nanotecnología fue el Físico Richard P. Feynman, en su conferencia en 1959 titulada: *“There`s Plenty of Room at the Bottom”*, donde expuso la posibilidad de manipular la materia a una escala muy pequeña (nanoescala). Sin embargo, el Profesor Norio Taguchi en el 1974 fue el primero en referirse al término *“nanotecnología”* [95]. El desarrollo de la nanotecnología ha despertado un creciente interés científico por manipular, procesar y lograr aplicaciones potenciales de los materiales en escala nanométrica (al nivel de los átomos y moléculas). La nanotecnología está incursionando en la industria de los materiales para la construcción, para mejorar las propiedades funcionales y la durabilidad de este tipo de materiales [94]. Aunque ya se comercializan cementos que incorporan nanomateriales (DuctalTM de Lafarge y TX-ActiveTM de Italcementi), el mercado de materiales a base de cemento reforzado con nanomateriales aún no es tan grande como el mercado de materiales de construcción tradicionales. La adopción de nanotecnología en la industria de la construcción aún está en desarrollo y se está expandiendo lentamente [96].

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 [33], [97]. Hoy en día, se requieren cementos con alta resistencia mecánica y para obtener un material con estas especificaciones se han ensayado diferentes aditivos en tamaño micrométrico, finamente molidos o en tamaños nanométricos. Entre los aditivos en tamaño micrométrico se destacan el humo de sílice, fly ash, metacoalín, zeolita, las cenizas volantes, la ceniza de la cascarilla de arroz, las escorias de alto horno, ceniza de cascarilla de arroz, entre otras [98], [99], [100]. En cuanto a los aditivos en tamaño nanométrico se destacan las nanopartículas de óxido de silicio, alúmina, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de zinc, carbonato de calcio, los nanotubos de carbono, grafeno, fullerenos, cenizas de magnetita y cenizas volantes ultrafinas. Todos estos nanomateriales, exhiben propiedades novedosas que no se encuentran en sus contrapartes en tamaño bulk. A través de la nanotecnología y el reciclaje de los desechos industriales como la escoria de alto horno de hierro, las cenizas volantes y las nanopartículas, es posible reducir los niveles de emisión de CO₂ y el uso de energía, logrando así los requisitos de sostenibilidad ambiental y reducción de costos en las industrias de la construcción [101].

Entre todas las partículas utilizadas en compuestos a base de cemento, las de sílice (en tamaño nano y micro) han llamado más la atención porque es un aditivo importante involucrado en la hidratación del cemento y el desarrollo de su resistencia [102]. Además, ayuda a limitar la lixiviación del hidróxido de calcio, que se cree que es responsable del deterioro de la pasta de cemento, afectando su durabilidad [101]. Autores como Mitchell y colaboradores [103] 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 (C-S-H) ocurre después de 120 días. Esta actividad puzolánica quizás es sobrepasada por la adición de NPs de sílice [104]. La nanosílice se encuentra disponible en forma de polvo compacto o en suspensiones

coloidales y cuando se usa como aditivo en el cemento, se usa en pequeñas cantidades generalmente entre 0-6% [99]. Autores como Said y colaboradores [105] mostraron que el cemento adicionado con nanosílice presenta una estructura más compacta con menor cantidad de cristales de hidróxido de calcio. Las nanopartículas de sílice pueden llenar los espacios entre las partículas de gel de C-S-H, actuando como un nano-filler lo que mejora su microestructura [106], [107]. También actúan como centros de nucleación y promueve el crecimiento de cristales de productos de hidratación para favorecer la formación de C-S-H adicional, lo que contribuye al desarrollo de la hidratación del cemento Portland [66], 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 las propiedades mecánicas del cemento, morteros y hormigón adicionados con nanosilica [108].

2.2.7 Referentes y normas

Para el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se utilizaron las siguientes normas técnicas para realizar algunos ensayos de caracterización y corroborar que los resultados obtenidos cumplieron con algunas especificaciones requeridos en el control de calidad del material:

- NTC 5069:2002: Paneles prefabricados de fibrocemento. Ensayo de compresión
- NTC 112:2021: Cementos. Mezcla mecánica de pastas y morteros de cemento hidráulico de consistencia plástica.
- NTC 4694:2002: Placas onduladas de fibrocemento para cubiertas y revestimientos.
- ASTM C305 - 20 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency.
- ASTM. C109/C109M – 20b Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens).
- ASTM C293 Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam with Center-Point Loading).
- ASTM C78/C78M – 21 Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam with Third-Point Loading).

- ASTM C830-00: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure.
- ASTM C 469-94: Standard Test Method for static module of elasticity and poisson's ratio of concrete in compression.

2.2.8 Diseños de mezclas en fibrocemento

El diseño de mezclas aplicado al fibrocemento abarca la selección de materiales y las proporciones adecuadas para producir productos con alta calidad y, que cumplan con requisitos como la resistencia, densidad, absorción, humedad y durabilidad requeridos en las normas que regulan las exigencias de materiales a base de cemento (NTC, ICONTEC, ASTM, European Standars, etc). Algunos criterios y conceptos clave que se deben considerar en el diseño de mezclas de fibrocemento se presentan a continuación:

- Resistencia a la flexión: Las mezclas de fibrocemento deben tener una resistencia a la flexión suficiente para soportar las cargas aplicadas. En este caso, la norma ISO 8336:2017 [109] establece que las placas de fibrocemento denominadas clase 1 y categoría C (curada en condiciones ambientales), deben presentar un MOR superior a 4 MPa.
- Resistencia a la compresión: Las mezclas de fibrocemento deben tener una resistencia a la compresión suficiente para soportar las cargas aplicadas. Sin embargo, debido a las aplicaciones que tienen los productos a base de fibrocemento, esta propiedad resulta no ser tan relevante.
- Relación agua-cemento: Se debe mantener una relación agua-cemento adecuada para garantizar la resistencia y la durabilidad del producto. Una relación agua-cemento baja suele ser preferible para reducir la porosidad y aumentar la resistencia del fibrocemento. En este trabajo se mantuvo la relación agua-cemento en valores entre 0,33-0,65; estos valores se definieron de acuerdo a la cantidad de sílice agregada en la mezcla [110].

- Tipo de Fibra de refuerzo y su proporción: Las fibras de refuerzo, como las fibras de polivinil alcohol (PVA) y celulosa utilizadas en la formulación, se utilizan para mejorar la resistencia y la durabilidad del material compuesto. Por otro lado, la cantidad de fibras de refuerzo en la mezcla debe proporcionar la resistencia, la tenacidad y la flexibilidad necesarias al material. Las proporciones de estas fibras fueron determinadas en una investigación anterior realizada por Valencia e Hincapié [39] en la empresa Toptec.
- Aditivos: Los aditivos, como la sílice, el carbonato de calcio y la bentonita deben ser de alta calidad y tener alta pureza para evitar la degradación del fibrocemento. En algunos casos, se pueden utilizar aditivos químicos como los plastificantes, para mejorar las propiedades del fibrocemento, como la adherencia, plasticidad de la pasta, entre otros. La elección y la dosificación de los aditivos también fueron determinadas en una investigación anterior realizada por Hincapié [111] durante su pasantía de pregrado en la empresa Toptec. En esta investigación se determinaron las proporciones de los aditivos para obtener un material con adecuada resistencia mecánica, densidad, absorción y humedad de acuerdo a los estándares requeridos en la norma técnica Colombia NTC 4694: *Fibercement Corrugated Sheets For Covering and Sheating* [112].
- Tamaño de las partículas: El tamaño de las partículas de los componentes de la mezcla, como el cemento y los agregados, puede influir en las propiedades del producto final. Las normas a menudo establecen requisitos específicos para el tamaño de las partículas. Desde el laboratorio de Investigación, calidad y desarrollo de la empresa Toptec, se garantiza que los aditivos y materiales comprados a los diferentes proveedores cumplan con los parámetros requeridos como densidad, humedad, tamaño de partícula y pureza para ser utilizados en las mezclas
- Durabilidad: Es importante considerar la durabilidad del fibrocemento en entornos específicos, como la exposición a la intemperie (calor, lluvia) productos químicos, ambientes corrosivos y exposición a dióxido de carbono. Las mezclas deben diseñarse para resistir estas condiciones; en este sentido, se desarrolló esta

investigación con el fin de evaluar el efecto de la adición de sílice (micro y nano) en la durabilidad de este material.

Es fundamental cumplir con las normativas y estándares locales e internacionales aplicables al diseño y la fabricación de productos de fibrocemento. Estos estándares suelen detallar los requisitos específicos para los materiales y el proceso de fabricación. Algunas de las normas ASTM que se enfocan en diseños de mezclas y control de calidad de materiales a base de cemento se resumen en la Tabla 2-5.

Tabla 2-5: Normas ASTM enfocadas en el diseño de mezclas del fibrocemento

Norma	Descripción
<p>ASTM C1185 Standard Test Methods for Sampling and Testing Non-Asbestos Fiber-Cement Flat Sheet, Roofing and Siding Shingles, and Clapboards.</p>	<p>Esta norma establece como debe ser la textura de los productos de fibrocemento. También explica cómo se realizan los métodos de prueba para determinar el nivel de calidad, módulo de elasticidad, densidad, movimiento de humedad; absorción de agua; contenido de humedad; congelación/descongelación de productos y calor/lluvia. Todas estas propiedades proporcionan información sobre la calidad de las mezclas utilizadas en su fabricación.</p>
<p>ASTM C150 Standard Specification for Portland Cement</p>	<p>Esta norma establece los requisitos físicos y químicos de los diferentes tipos de cemento Portland (Tipo I hasta tipo V). Los ejemplos incluyen límites sobre óxido de aluminio, óxido férrico, óxido de magnesio, trióxido de azufre, silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y aluminoferrita tetra-cálcica. Las propiedades aplicables enumeradas en esta especificación se determinan mediante métodos de prueba como contenido de aire del mortero, análisis químico, resistencia a la compresión, falso fraguado, finura por permeabilidad al aire, finura por turbidímetro, calor de hidratación, expansión en autoclave, tiempo de fraguado por Gillmore, agujas, tiempo de fraguado por agujas Vicat, resistencia al sulfato, sulfato de calcio y resistencia a la compresión.</p> <p>Conocer las características del cemento es muy importante al momento de realizar el diseño de mezclas, ya que esto permitirá obtener un producto final con las especificaciones y desempeño requerido.</p>
<p>ASTM C1325 Standard Specification</p>	<p>Esta norma proporciona información sobre los requisitos y especificaciones para estos productos. Realiza una</p>

for Fiber-Reinforced Cementitious Panels	<p>clasificación (Tipo A, b y c) de acuerdo a las condiciones de operación a las cuales se encuentra expuesto el material. Las propiedades mecánicas y físicas se determinarán en un producto sin recubrimiento siempre que sea práctico. La resistencia a la flexión, el valor de densidad y el valor del módulo de elasticidad se deben probar para cumplir con los requisitos prescritos.</p> <p>La selección adecuada de los materiales utilizados en el diseño de mezclas, permitirá obtener un material con las propiedades requeridas para cumplir su función de acuerdo a las condiciones ambientales a las que se encuentra expuesto.</p>
<p>ASTM C1288 Standard Specification for Discrete Non-Asbestos Fiber-Cement Interior Substrate Sheets:</p>	<p>Esta norma se refiere a productos de fibrocemento utilizados en aplicaciones interiores y puede contener información sobre las especificaciones de las mezclas. Todos los productos deben ajustarse a los valores requeridos de resistencia a la flexión, densidad y módulo de elasticidad, y a las cualidades de mano de obra, acabado y apariencia especificados en la norma.</p>

3 JUSTIFICACIÓN

Debido a la demanda de la economía actual y al impacto ambiental generado durante la producción y disposición final de algunos materiales asociados al sector de la construcción, industrias y grupos de investigación alrededor del mundo han hecho esfuerzos por buscar procesos y materiales alternativos que sean más amigables con el medio ambiente y no afecten la salud humana [42]. El interés en las investigaciones relacionados en compuestos a base de cemento reforzados con fibras vegetales (fibras que surgen como alternativa al asbesto), ha ido cobrando mayor relevancia en las últimas décadas [113]. Las empresas comercializadoras de fibrocemento han ganado terreno en el mercado, ya que este es un producto que ha demostrado ser duradero, con muy buena relación resistencia/peso, de fácil instalación y resistente a una gran variedad de ambientes externos, lo que hace que sea ampliamente usado en sistemas de construcción liviano.

El cemento es un material rígido que presenta poca resistencia a la tracción y baja ductilidad. Sin embargo, la incorporación de fibras de refuerzo, en este caso las fibras naturales como las de celulosa o las provenientes de residuos agroindustriales (como la cascarilla de arroz), mejoran las propiedades de este material compuesto [114]. Debido al desafío económico actual y la alta demanda de materiales a base de celulosa y de sílice, es crucial explorar nuevas fuentes para obtener estas materias primas a partir de procesos de extracción más sostenibles, efectivos y a un menor costo. Además de contribuir al desarrollo del mercado de la celulosa, de la sílice y del fibrocemento, se promueve la creación de empleo y la seguridad ambiental, apuntando al concepto de economía circular de “Productos y Consumos Responsables” en los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas (ODS) [12]. El desarrollo de esta investigación también contribuye a logro de los objetivos 9 y 11, “Industria, Innovación e Infraestructura” y “Ciudades y Comunidades Sostenibles”, que en el marco del Libro Verde 2030, estos dos aspectos fueron a los que más les llamó la atención a los empresarios de Colombia [115]. Cabe destacar que los empresarios han manifestado su interés y disposición en desarrollar actividades relacionadas con el logro de los ODS, y dentro de sus principales apuestas se encuentran: i) generar nuevos modelos de negocios sostenibles, ii) integración de criterios de sostenibilidad en los procesos industriales; iii) cooperación con otras empresas y actores

para el desarrollo de soluciones a problemáticas sociales y ambientales. Por esta razón, es necesario seguir consolidando las redes de colaboración entre las universidades y las empresas para impulsar proyectos I+D+I, así como se hizo en el desarrollo de este trabajo y su articulación con la empresa Toptec.

El libro verde 2030 tiene como objetivo orientar la ciencia e innovación para que contribuyan en la solución de los problemas sociales, ambientales y económicos del país, desde un enfoque transformativo. De esta forma, esta tesis se articula con esta política nacional en el sentido de que buscar aportar en el conocimiento que permita incrementar la capacidad científica, tecnológica y de innovación, para dar valor agregado a los productos a base de cemento y elevar el bienestar de la población en todas sus dimensiones. También en cómo avanzar hacia una trayectoria sostenible del desarrollo y lograr procesos de producción competitivos con bajas emisiones de carbono, a través del uso de materiales cementicios suplementarios obtenidos de subproductos agrícolas. Finalmente, en otras políticas nacionales como la de Desarrollo Productivo en el marco de la política de ciencia e innovación transformativa, las empresas y los investigadores estamos llamados a: Incorporar tecnologías verdes que permitan mejorar la productividad empresarial con criterios de sostenibilidad, así como prácticas empresariales responsables y sostenibles, no solo en términos ambientales, sino también sociales y económicos [115].

Por otro lado, en el caso del eje cafetero, dos de los ODS que más les preocupa en esta región es el ODS 3: acción por el clima, y el ODS 11: ciudades y comunidades sostenibles. En cuanto a las demandas territoriales relacionadas con materiales a base de cemento, como el concreto y otros productos de construcción, en el departamento de Caldas, son diversas y están relacionadas con el crecimiento urbano, la infraestructura, la sostenibilidad y las necesidades de desarrollo de la región. Algunas de las demandas territoriales enmarcadas en la misión 1: Mesa Bioeconomía y economía creativa y la misión 3: Nuevo modelo productivo, sostenible y competitivo [116], con las cuales se articula esta Tesis Doctoral son:

- i) Construcción de conocimiento, tecnologías e innovaciones para impulsar al departamento en la economía circular en los sectores productivos y de servicios,

con énfasis en la gestión de residuos, la transición y la eficiencia energética, y las energías renovables;

- ii) CTel para la bioeconomía, y las soluciones basadas en la naturaleza orientada a la innovación, la productividad y la sostenibilidad de las cadenas productivas, el biocomercio sostenible, los negocios verdes, estrategia origen caldas e iniciativas ovop para la especialización inteligente del territorio;
- iii) CTel para la generación de nuevas tecnologías y reconversión tecnológica de los sectores productivos y de servicios con énfasis en la gestión de residuos y eficiencia energética, hídrica;
- iv) Producción de conocimiento, desarrollo de tecnologías y generación de innovaciones para un modelo de desarrollo productivo, sostenible y competitivo, basado en sistemas e industrias 4.0, culturales y creativas, que permita el cierre de brechas estructurales en los sectores agro, salud, manufactura y servicios y ambiental [116].

Por otro lado, las demandas territoriales específicas de Manizales en su visión 2023 por una ciudad sostenible, con las cuales se articula este trabajo de investigación son [117]:

- i) En el desarrollo de este tipo de trabajo de investigación, se requiere que diferentes sectores y actores trabajen juntos de manera integrada mediante la puesta en común de recursos financieros, conocimientos y experiencia. En este sentido la empresa Toptec fue un actor clave para el desarrollo de la última etapa de esta investigación, con la cual se compartieron conocimientos, experiencia, tecnologías y recursos financieros para culminar este trabajo.
- ii) En el ejercicio de planeación relacionado con la Agenda Regional de Ciencia, Tecnología e Innovación para el Departamento de Caldas con Proyección Hacia el Eje Cafetero Año 2030, que tenía como propósito el fortalecimiento del Sistema Regional de Innovación a partir del aprovechamiento endógeno de los recursos. En esta apuesta hace parte la Universidad Autónoma de Manizales y en el marco del proyecto de BIOFÁBRICAS: una oportunidad de desarrollo

bioeconómico para Caldas a través de la biotecnología, se ha logrado contribuir con el desarrollo de esta agenda.

En Manizales también se han propuesto unas metas en relación a ejercicios de planificación y de prospectiva. El comportamiento y la tendencia que muestran algunos indicadores en los últimos años permiten visualizar las posibilidades futuras de desarrollo en diferentes componentes como educación, desigualdad, pobreza, competitividad, etc.

Por ejemplo, en el ODS 9 (Industria, innovación e infraestructura), la ciudad se ha propuesto construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización inclusiva y sostenible y fomentar la innovación”. En este sentido, desarrollar construcciones a base de cemento que sean más resistentes y durables es una forma de contribuir con el cumplimiento de este objetivo. El consumo y la producción que requieren las ciudades dependen de los recursos físicos y ambientales, lo cual pone en peligro los mismos ecosistemas de los que dependemos en el futuro. Una de las metas del ODS 12 (Producción y consumos responsables) es reducir considerablemente la generación de desechos, lo cual se monitorea a través de la tasa de reciclaje. De esta forma el reciclaje de biomasas para la obtención de materia prima, también es una forma de contribuir al cumplimiento de este objetivo [117].

La economía circular (ver Figura 3-3) como modelo de producción y consumo que garantiza un crecimiento sostenible en el tiempo aprovecha al máximo los recursos materiales que se disponen, alargando el ciclo de vida de los productos. Este postulado y las políticas ambientales apuntan a dar cumplimiento a los objetivos de desarrollo sostenible para la protección del planeta [118]. Esta investigación tiene en cuenta el objetivo acción por el clima, y busca contribuir a la adopción de medidas urgentes para combatir el cambio climático, ya que afecta a todos los países en todos los continentes, lo que produce un impacto negativo en su economía, la vida de las personas y las comunidades. En un futuro se prevé que las consecuencias del cambio climático serán peores ya que los patrones climáticos están cambiando, los niveles del mar están aumentando, los eventos climáticos son cada vez más extremos y las emisiones del gas de efecto invernadero están ahora en los niveles más altos de la historia [119].



Figura 3-3: Propuesta de economía circular Agroamb (2018)

En la identificación de áreas y temáticas relevantes para trazar la ruta para el avance de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación como motores del desarrollo y la competitividad del país, se ha propuesto la misión de sabios de Colombia. El desarrollo de esta Tesis Doctoral aporta en los focos de Tecnologías convergentes (nano, info y cognotecnología) – Industrias 4.0 y Biotecnología, medio ambiente y bioeconomía. La extracción de aditivos como la celulosa y la sílice a partir de desechos agroindustriales como la cascarilla de arroz es un tema que se enmarca en la política de crecimiento verde, CONPES 3934 [120], y en la Gestión Integral de Residuos Sólidos CONPES 3874 [121]. Estos documentos sentaron las bases para que Colombia iniciara su transición hacia una economía circular. La demanda interna de materiales que crece rápidamente impulsa el consumo ascendente de la biomasa y minerales para la construcción. Por tanto, se revela la necesidad de avanzar y fortalecer la innovación e implementación de tecnologías con procesos más limpios que permitan el reúso de materiales en los ciclos productivos, así como la reducción de consumo de materias primas y en la generación de residuos. Por lo anterior es importante el uso de los desechos de cascarilla de arroz que se plantea en este trabajo. Este desarrollo, ha estado planteado para Colombia desde el CONPES 3582 [122] como política para incrementar la capacidad de generar y usar conocimiento científico y tecnológico como fuente de desarrollo económico y social.

Según las cifras del DANE, el sector arrocero es el tercer productor con mayor importancia en la agricultura colombiana. El consumo aparente en el país fue de 2.776.823 toneladas de

arroz y según las EVA (Ministerio de Agricultura, 2022), el área sembrada de arroz en Colombia presentó una tendencia creciente entre 2007-2021 al pasar de 457.022 en 2007 a 685.128 hectáreas en 2017 y con un consumo per cápita de arroz blanco para el año de 2022 fue de 42,9 kg. Cerca del 20% del volumen total del grano de arroz corresponde a cascarilla, por lo que se considera uno de los principales residuos agroindustriales generados en Colombia [123].

Para fabricar cementos de altas especificaciones (resistencias por encima de las convencionales) se han ensayado diferentes aditivos de tamaño micrométrico [7]; sin embargo, algo que está llamando mucho la atención es la adición de nanomateriales [124]. En la actualidad, los nanomateriales que se utilizan para mejorar el rendimiento de los materiales a base de cemento incluyen principalmente nanosílice (NS) [125], nanocarbonato de calcio [126], nanodióxido de titanio [127] y nanotubos de carbono [128]. En comparación con otros nanomateriales, las NPs de sílice resultan ser bastante interesantes debido a los efectos positivos que genera en las propiedades mecánicas y la durabilidad del fibrocemento (como se mostrará más adelante) [129].

Este tipo de desarrollo tecnológicos está cobrando mayor relevancia en elementos tan cotidianos como el cemento y se espera poder implementarlo en las industrias cementeras de la región y del país. Empresas como Toptec SA. en Manizales, ha demostrado interés en realizar estudios acerca de estos procesos, con el fin de poder implementarlos a mediano plazo en su cadena productiva y ofrecer al mercado productos con materiales novedosos, más resistentes y duraderos. La integración entre los grupos de investigación y las empresas colombianas es bastante importante, aunque todavía sigue existiendo mucha desconexión entre ambas partes, este tipo de investigaciones propician la integración con la empresa ya que se propone una solución a problemas que puedan enfrentar las industrias de la construcción. Adicionalmente, lograr incorporar nanomateriales en las formulaciones utilizadas para el desarrollo de productos a base de cemento, podría tener un impacto importante en mejorar su vida útil y esto también tendría un impacto favorable en los consumidores finales. Adicionalmente, si se logra mejorar los procesos de obtención de los aditivos de refuerzo utilizados en este tipo de materiales, también se impactaría en el precio final del producto.

Otro aspecto importante a destacar, es el aumento de las emisiones globales de gases de efecto invernadero y que está relacionado con las actividades humanas y el crecimiento de la población, y se debe principalmente al desarrollo económico e industrial, y unas las actividades económicas que más contribuye a esta problemática es la producción del cemento. Se estimada que en el 2022 se produjeron más de 4.200 millones de toneladas de cemento en todo el mundo, lo que implicó un elevado consumo energético y emisiones de dióxido de carbono a la atmosfera [30], ya que es la tercera actividad industrial que más consume energía a nivel mundial (cerca de un 7% de la energía total consumida). Para producir una tonelada de clínker de cemento se libara aproximadamente una tonelada de CO₂ a la atmósfera, y se estima que la producción de cemento contribuye en aproximadamente el 7% del total de emisiones de CO₂ a nivel Mundial [130].

El uso de materiales cementicios suplementarios que reemplacen cierta cantidad del cemento utilizado en la formulación para la preparación de materiales para la construcción, podría reducir de la extracción de materias primas naturales para fabricar el clínker de cemento, así como las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a esta actividad económica. Algunas de las estrategias y acciones propuestas encaminadas a reducir estas emisiones por instituciones de investigación e industrias dedicadas a materiales de la construcción son [129]:

- i) el uso de adiciones y sustitutos del clínker para minimizar la cantidad de cemento necesaria para la fabricación de hormigón;
- ii) el uso de combustibles alternativos;
- iii) mayor eficiencia energética;
- iv) captura y reutilización del carbono y
- iv) desarrollo de cementos de alta resistencia y con mayor durabilidad para poder disminuir la cantidad de cemento en obra con las mismas prestaciones, porque éstos permiten la incorporación de grandes cantidades de adiciones minerales y de desechos industriales [131].

Este estudio se enfoca en la primera y la quinta estrategia para reducir el impacto generado en la producción de materiales a base de cemento. En este sentido se propone sustituir una parte del cemento portland, utilizado para la fabricación de compuestos a base de fibrocemento, por medio de la adición de partículas de sílice en tamaño micro y nano. Por todo lo anterior, se planteó la realización de esta Tesis Doctoral en el marco del Doctorado en Ingeniería de la Universidad Autónoma de Manizales, en el tema de la nanotecnología aplicada a la industria del cemento, tema de gran actualidad mundial y donde hay mucho por aportar en el conocimiento y en el entendimiento de los fenómenos que ocurren entre las fases del cemento y las micro o nanopartículas de sílice durante el proceso de hidratación y su repercusión en las propiedades funcionales y durabilidad de este material compuesto.

Con el desarrollo de esta investigación se busca producir cementos colombianos de alto desempeño, competitivos a nivel internacional y desarrollar una metodología de trabajo que facilite el proceso desde una escala de laboratorio a una planta piloto. Cabe destacar que el desarrollo del conocimiento científico enfocado en la nanotecnología, también puede tener un impacto importante en este tipo de industrias. Para la realización de este proyecto se contó con el apoyo del laboratorio de Investigación, Control y Calidad de la Empresa Toptec SA., del Grupo de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, del grupo de Física y Matemáticas de la UAM, del Centro de Desarrollo Tecnológico para la transferencia de resultados de investigación, innovación y emprendimiento (INNVESTIGA) de la UAM y del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Cinvestav, Querétaro, México.

Los resultados de esta Tesis tendrán un impacto muy importante en los ámbitos académico/científico, e industrial:

En el ámbito académico/científico aporta en: i) estudiar las modificaciones morfológicas, estructurales y en el fibrocemento debido a la adición de micro o nanopartículas de sílice; ii) evaluar la incidencia de la adición de sílice en propiedades como la densidad, la absorción de agua, porosidad y la resistencia a flexión y compresión del fibrocemento; iii)

definir el porcentaje óptimo de sustitución (micro o nano), que permite potencializar al máximo el desempeño del fibrocemento cuanto a resistencia mecánica, y a su durabilidad.

En el ámbito industrial aporta en: i) desarrollo metodológico para obtener microfibras de celulosa y partículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz, ii) desarrollo metodológico para incorporar las nanopartículas de sílice en las mezclas a base de cemento, iii) definición del aporte de las micro o nanopartículas de sílice al desarrollo de resistencia mecánica en el fibrocemento, iv) definición de los mecanismos de interacción de la sílice y su efecto en la durabilidad de placas de fibrocemento sometidas a envejecimiento acelerado.

4 **ÁREA PROBLEMÁTICA Y PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN**

El foco principal al cual se dirige esta investigación es el de la industria de la construcción y la problemática que se aborda está enfocada en la mejora de las propiedades físico-químicas y la durabilidad de las matrices cementicias reforzadas con partículas de sílice en tamaño micro y nano extraídas a partir de la cascarilla de arroz. En este trabajo se plantea el **reciclaje** de este tipo de residuos para la obtención de materia prima, todo esto en el marco de la economía circular y la protección de los recursos naturales y del medio ambiente.

Debido a las diferentes problemáticas ambientales y económicas actuales, se requiere hacer un uso eficiente y ecológico de los recursos naturales con el fin de tener procesos más limpios y medio ambientalmente sostenibles. Por otro lado, se debe considerar el incremento del consumo del cemento para suplir las demandas generadas por el incremento de la población, la expansión urbana y la necesidad de construir cada vez más viviendas y edificios altos en lugares reducidos [132]. Estos factores han hecho que se requiera seguir mejorando los procesos de manufactura con el fin de obtener cementos cada vez más resistentes, duraderos y con un costo de fabricación menor que lo haga cada vez más accesible a todo tipo de público. Por otro lado, se deben considerar los procesos de deterioro de los compuestos a base cemento provocados por reacciones químicas debido a las interacciones entre sus componentes y los agentes agresivos del ambiente. Estos procesos generan la lixiviación de los silicatos de calcio hidratados y las fibras de celulosa, la remoción de los iones de calcio, la formación de productos expansivos como la etringita, entre otros. Todas estas reacciones pueden generar un aumento en la porosidad, la permeabilidad, reducción en la resistencia y el debilitamiento de la matriz cementicia [42]. Estos problemas identificados en el cemento se convierten en una oportunidad de mejora, para buscar materiales alternativos que mejoren su resistencia frente a los ambientes a los que se encuentra expuesto, con el fin de que las empresas comercializadoras de materiales a base de cemento puedan ofrecer un producto con mejores propiedades y mayor tiempo de vida útil o garantía al consumidor. Este hecho también puede fortalecer la integración entre la academia y las empresas colombianas, que en algunos casos esta interacción entre ambas partes no ha sido lo suficientemente desarrollada.

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 de los materiales a base de cemento con la adición de nanomateriales [133] y su efecto en las propiedades

físico-químicas, mecánicas y en su durabilidad. También se requiere definir cuál es el porcentaje de adición óptimo de partículas de sílice (micro o nano), también conocer cuál es su aporte a la resistencia mecánica y a la durabilidad, así como definir sus mecanismos de interacción con el cemento Portland durante el proceso de hidratación, los tiempos de curado y a largo plazo [53]. Por otro lado, también se han encontrado que las investigaciones relacionadas con el estudio la durabilidad fibrocemento reforzado con microfibras de celulosa y adicionado con partículas de sílice (especialmente con nanopartículas) sometido a procesos de envejecimiento acelerado en condiciones de calor, lluvia y ambiente rico en CO₂ son escasos y poco concluyentes. En la literatura existen más reportes enfocados en concretos o cementos sometidos a otros procesos de envejecimiento como el método de hielo y deshielo [28], exposición a luz infrarroja y ultravioleta, carbonatación acelerada [58], entre otros.

En este trabajo de investigación se estudió el efecto de la adición de micro y nanopartículas sílice en las propiedades y la durabilidad del fibrocemento. Los aditivos como la sílice y la celulosa fueron extraídos a partir de la cascarilla de arroz, que es un subproducto muy abundante generado en la industria arrocera colombiana. Con base en lo anteriormente mencionado, en este trabajo se buscó responder a la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuál es el efecto que tiene la inclusión de micro y nanopartículas de sílice en las propiedades mecánicas y la durabilidad de matrices cementicias?

Como hipótesis se espera encontrar que la adición de sílice genere un efecto positivo en las propiedades mecánicas y la durabilidad de las matrices cementicias, debido a las propiedades que presentan este aditivo puzolánico.

5 OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la inclusión de las partículas de sílice (en tamaño micro y nano) sobre las propiedades mecánicas y la durabilidad de matrices cementicias.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener partículas de sílice en tamaño micro y nano por medio de molienda mecánica y microfibras de celulosa por procesos de hidrólisis a partir de la cascarilla de arroz.
2. Manufacturar matrices cementicias con la inclusión de micro o nanopartículas de sílice en diferentes porcentajes.
3. Evaluar módulo de rotura y módulo de Young de las matrices cementicias en función del porcentaje de adición de micro y nanopartículas de sílice.
4. Correlacionar las propiedades físico-químicas de las matrices cementicias en función del porcentaje de adición de micro o nanopartículas de sílice.
5. Evaluar la durabilidad de las matrices cementicias en función del porcentaje de adición de micro y nanopartículas de sílice mediante ensayos de envejecimiento acelerado.

6 DESARROLLO EXPERIMENTAL - FABRICACIÓN DE MATERIALES

Esta investigación de Tesis Doctoral es de tipo aplicada con un nivel de maduración *TRL 3: Prueba de concepto de función crítica demostrada en forma analítica y experimental y/o característica*, porque a través de las pruebas de laboratorio se evalúan las propiedades mecánicas, físico-químicas y la durabilidad del fibrocemento. Este trabajo presenta un enfoque cuantitativo ya que los datos recopilados son de tipo numérico y adicionalmente por medio de un diseño experimental se determinan los efectos en las variables del experimento. También presenta un alcance correlacional ya que pretendía analizar las interacciones entre los diferentes factores definidos en el experimento.

El desarrollo experimental de esta investigación se ha dividido en dos etapas. La primera etapa corresponde a la extracción de microfibras de celulosa y partículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz. La segunda etapa corresponde a la elaboración de las probetas de fibrocemento adicionadas con las microfibras de celulosa y las partículas de sílice previamente extraídas.

6.1 OBTENCIÓN DE MICROFIBRAS DE CELULOSA

Para la obtención de las fibras de celulosa se utilizó la cascarilla de arroz blanco cultivado en la zona central de Colombia (Tolima, noviembre de 2021). Para el tratamiento químico se utilizó agua destilada, hidróxido de sodio ($NaOH$ 99% de pureza), hipoclorito de sodio ($NaClO$ de 15% de pureza), y ácido acético (de 99,70% de pureza). Los reactivos fueron de grado analítico y se compraron en la empresa Bioquigen Ltd., y Amoquímicos de Colombia.

Inicialmente la cascarilla de arroz se lava 3 veces para remover algunas impurezas y contaminantes y se deja secar en el horno a 100 °C durante 3 h. Posteriormente se realiza un tratamiento mecánico usando un molino eléctrico para grano con capacidad de 50 g, potencia 200 W y tensión de 110 VAC para disminuir y homogenizar su tamaño medio de partícula. Estas partículas se tamizaron con un tamiz de tamaño de poro de 200 μm , con la finalidad de garantizar un tamaño de partícula más uniforme y aumentar la superficie de contacto para mejorar los efectos de los tratamientos químicos posteriores y que los reactivos puedan interactuar de una manera más eficiente con los componentes

lignocelulósicos [134]. A esta cascarilla tamizada se le realizará el proceso de deslignificación mediante un tratamiento alcalino y, posteriormente, el proceso de blanqueamiento para extraer las microfibras de celulosa.

Para el proceso de extracción de microfibras de celulosa, se propuso un diseño de experimentos y por medio de la metodología de superficie de respuesta, se investigó el efecto de los diferentes factores propuestos en el proceso de deslignificación de la cascarilla. Para el tratamiento alcalino y el proceso de blanqueamiento se propusieron 3 factores respectivamente; cada factor presentaba dos niveles, definidos con un nivel alto y un nivel bajo. Adicionalmente, se estableció que la variable de respuesta era la cantidad de material eliminado durante cada proceso químico, ya que se propuso evaluar el efecto de los tratamientos químicos en la eliminación de componentes diferentes a la celulosa. A continuación, se explica la metodología utilizada para la extracción de celulosa a partir de la cascarilla de arroz.

6.1.1 Tratamiento Alcalino con hidróxido de sodio

El proceso de hidrólisis alcalina se realizó con base en el procedimiento reportado por Johar N. y colaboradores [135]. Este tratamiento alcalino se realiza para purificar la celulosa eliminando las fibras de lignina y hemicelulosa y otras impurezas presentes en la cascarilla de arroz. Para este tratamiento químico se propuso un diseño de experimentos factorial de la forma 2^3 , es decir tres factores (concentración de NaOH, temperatura y tiempo de reacción) y dos niveles en cada factor (correspondiente a 8 combinaciones posibles). Estos ensayos se realizaron por cuadruplicado (1 original + 3 réplicas) dando un total de 32 experimentos, en la **Tabla A-1** del **Anexo 1** se muestran las corridas aleatorizadas propuestas para el tratamiento alcalino. Para cada uno de los experimentos se mantuvo una relación 1:20 (cascarilla:solución), es decir se agregaron 5 g de cascarilla de arroz a 100 ml de solución alcalina.

En la **Tabla 6-6** se presentan los factores y niveles de este experimento. La cascarilla de arroz previamente molida se trató con una solución alcalina (4% u 8% en peso de NaOH). Esta mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo con un sistema de reflujo y se llevó a un agitador magnético (ver Figura 6-4a) con variación de temperatura de 80 o 100 °C y

durante 90 o 120 min. La pasta resultante se filtró y se lavó 5 veces con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, luego fue llevada a un horno durante 24 h a 90°C para su secado.

Tabla 6-6: Factores y niveles del experimento para el tratamiento alcalino y el proceso de blanqueamiento.

Proceso químico	Tipo	Factores y Niveles			Variable de respuesta	Réplicas
		A	B	C		
Hidrólisis alcalina	2 ³ DOE Factorial	NaOH	Temperatura	Tiempo	Pérdida de masa (%)	4
		%(m/v)	(°C)	(min)		
		4 o 8	80 o 100	90 o 120		
Blanqueamiento	2 ³ DOE Factorial	NaClO y	Temperatura	Tiempo	Pérdida de masa (%)	4
		CH ₃ COOH	(°C)	(min)		
		%(m/v)	70 o 90	30 o 60		
		1,7 o 2,3				

6.1.2 Proceso de blanqueamiento con hipoclorito de sodio

Para purificar las microfibras de celulosa, se emplea el proceso de blanqueamiento para eliminar la hemicelulosa y lignina restante que no fueron eliminadas durante el tratamiento alcalino. Para este proceso se planteó un diseño factorial con tres factores y dos niveles por cada factor (correspondiente a 8 combinaciones posibles). Estos ensayos se realizaron por cuadruplicado (1 original + 3 réplicas) dando un total de 32 experimentos, en la **Tabla A-3** del **Anexo 2** se presentan las corridas aleatorizadas propuestas para el proceso de blanqueamiento. En este proceso, se mezclaron 5 g de la cascarilla hidrolizada obtenida en el paso anterior con una solución de 100 ml de NaClO (1.7 o 2.3 wt.%) y CH₃COOH (15 wt.%). Esta mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo con un sistema de reflujo y se llevó a un agitador magnético ver Figura 6-4 **(b)**) con variación de la temperatura en 70 o 90 °C y durante 30 o 60 min, y se dejó el número de lavados en un valor constante e igual a 2. En la

se muestra el diseño factorial planteado en este experimento. La pasta resultante se filtró y se lavó 7 veces con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, luego es llevada al horno

durante 24 h a 90°C para su secado. Los diseños propuestos tanto para el tratamiento alcalino y el blanqueamiento, mostrados en el **Anexo 1 (Tabla A-1)** y **Anexo 2 (Tabla A-4)**, se realizaron para determinar las condiciones óptimas, en cuanto a la concentración de los reactivos, tiempo y temperatura del tratamiento químico utilizado.

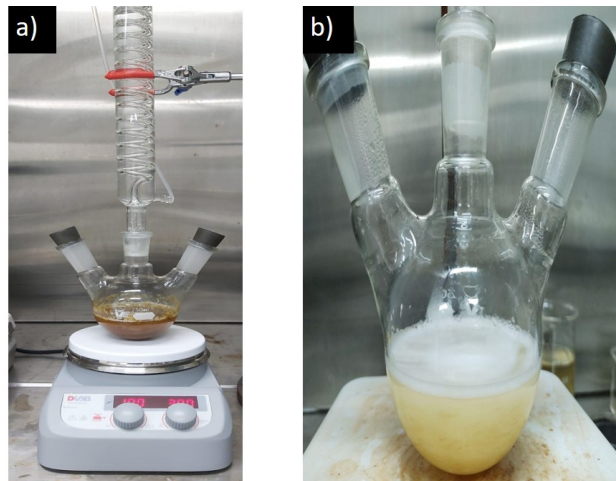


Figura 6-4: a) Montaje utilizado para el tratamiento alcalino, b) Montaje utilizado para el proceso de blanqueamiento.

En la Figura 6-5 se presenta el diagrama de flujo del proceso experimental que se realizó para la síntesis de microfibras de celulosa a partir de la cascarilla del arroz.

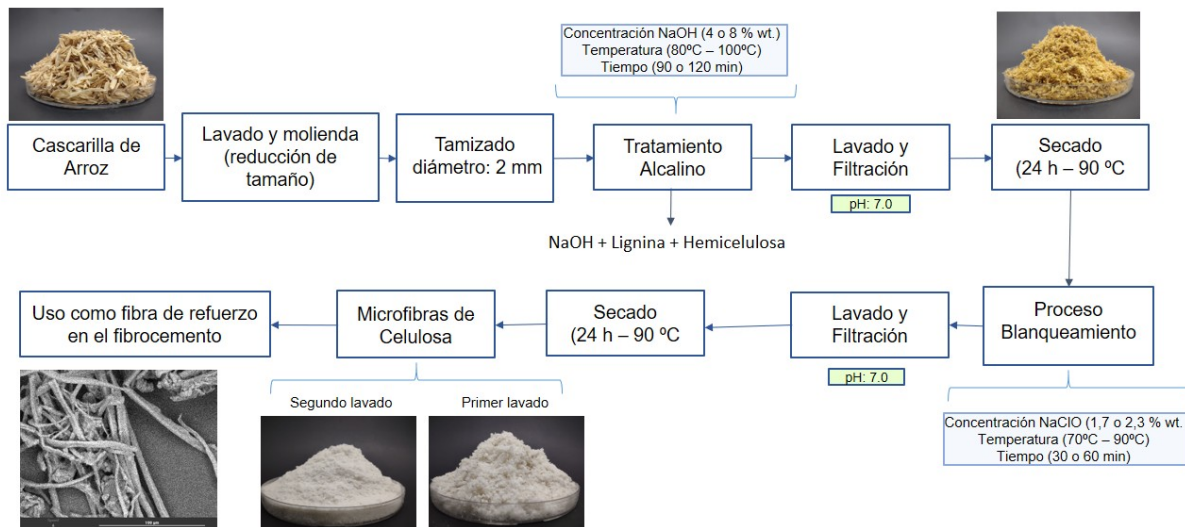


Figura 6-5: Diagrama de flujo del proceso de extracción de las microfibras de celulosa a partir de la cascarilla de arroz.

6.2 OBTENCIÓN DE MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE A PARTIR DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Para la obtención de las partículas de sílice se utilizó de nuevo la cascarilla de arroz del proceso anterior. Para el tratamiento químico de lixiviación ácida se utilizó agua destilada y ácido clorhídrico (37% pureza de Panreac). Los reactivos fueron de grado analítico y se compraron en la empresa Bioquigen Ltd., y Amoquímicos de Colombia.

6.2.1 Incineración de la cascarilla de arroz

La cascarilla previamente lavada y triturada (ver Figura 6-6) se llevó a la mufla con una rampa de calentamiento en donde se calentó desde temperatura ambiente hasta 400 °C a una razón de 5°/min y se mantuvo la isoterma durante 1 h para eliminar material orgánico y las proteínas. Luego se incrementó la temperatura hasta alcanzar 700°C y se mantuvo isoterma durante 1 h, para aumentar la cantidad de óxido de sílice mediante la reducción de los materiales carbonosos y de otras impurezas como calcio, potasio, magnesio y manganeso, y otras secundarias como aluminio, hierro, boro y fósforo generalmente en forma de óxido [16]. Después de este proceso, se obtuvo la ceniza de la cascarilla de arroz.

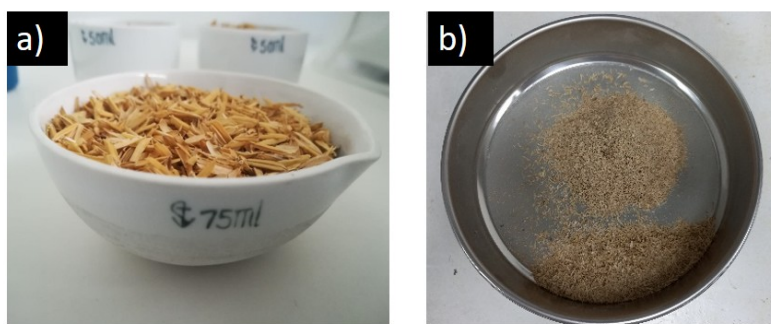


Figura 6-6: a) cascarilla de arroz cruda, b) cascarilla de arroz molida

6.2.2 Eliminación de impurezas inorgánicas

La ceniza obtenida en el proceso anterior se sometió a un proceso químico de lixiviación ácida para purificarla. Las impurezas representadas principalmente como óxido metálicos reaccionan con el ácido y, posteriormente, son lixiviadas de la solución mediante un lavado con agua destilada y la filtración [136]. En una investigación previa de Hincapié et al., (2018) [137] se utilizaron diferentes ácidos como el HCl , H_2SO_4 y HNO_3 a una concentración 1M para el tratamiento químico, de estos ácidos se decidió trabajar con HCl , ya que era el que mejor rendimiento presentaba. En una investigación posterior de Gómez y colaboradores [138] prepararon soluciones a base de HCl 1M, 2M y 3M, los resultados mostraron que no había diferencia significativa en las diferentes concentraciones utilizadas en el proceso de remoción de impurezas inorgánicas; por esta razón, se decide trabajar con HCl a una concentración 1M, para reducir costos y minimizar residuos. La solución a base de HCl se adicionó agua destilada hasta aforar a 500 ml y se agregaron 10 g de la ceniza, la solución se llevó a una temperatura de $100^{\circ}C$ durante 1 h utilizando una plancha con agitación magnética. La pasta resultante se lavó cinco veces con agua destilada para eliminar la solución ácida, se filtró usando una bomba de vacío hasta alcanzar un pH neutro. Después de este proceso se obtiene un polvo blanco con alto contenido de sílice. En la Figura 6-7 se presentan algunas fotografías del proceso de lixiviación ácida.

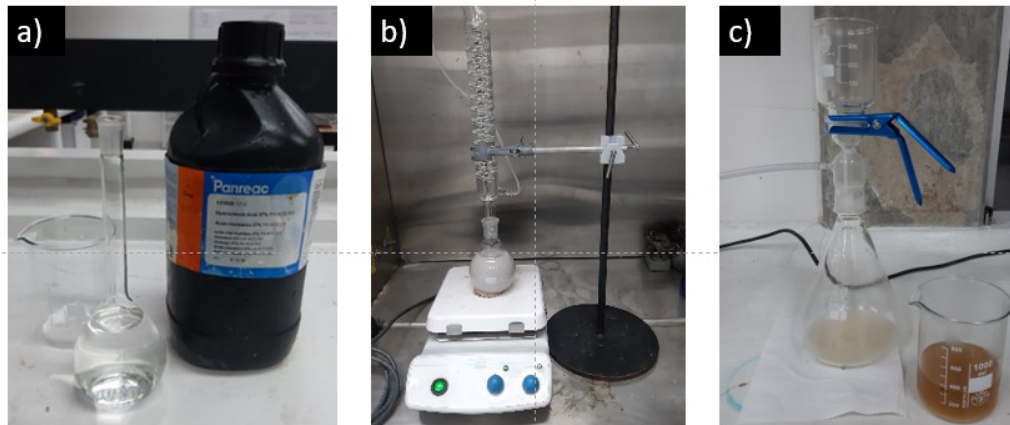


Figura 6-7: Fotografías del proceso de lixiviación ácida, a) preparación de la solución, b) agitación magnética, c) lavado y filtrado de la solución.

6.2.3 Preparación de las partículas de sílice

Para la obtención de las micro y nanopartículas de sílice se siguió la metodología previamente desarrollada en una investigación anterior en nuestro grupo de trabajo [137]. En breve se describirá la metodología para este proceso:

▪ Micropartículas de sílice

Para la obtención de las micropartículas de sílice, se tomó una muestra seca de la ceniza obtenida en el proceso de lixiviación con ácido y se trituró en el mortero. Posteriormente fue pasada por tamiz certificado de acero inoxidable malla No. 170 (90 μm) con la finalidad de garantizar un tamaño de partícula más fino y uniforme.

▪ Nanopartículas de sílice

Para la preparación de las NPs de sílice se utilizó el molino Gear-Drive 2-Liter Planetary Ball Mill equipado con un tambor de alúmina y como medio de molienda se utilizaron esferas de 8 mm de diámetro del mismo material. La relación masa del medio molienda y la masa del material fue de 20:1 y el ensayo se hizo a una frecuencia de 600 rpm durante 3 h. En la Figura 6-8 se presenta el molino utilizado para el proceso de molienda mecánica de alta energía, perteneciente al laboratorio de Interfacultades de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.



Figura 6-8: Molino planetario de alta energía usado para la obtención de NPs de sílice.

Finalmente, en la Figura 6-9 se presenta un resumen del proceso experimental para la obtención de las partículas sílice a partir de la cascarilla de arroz.

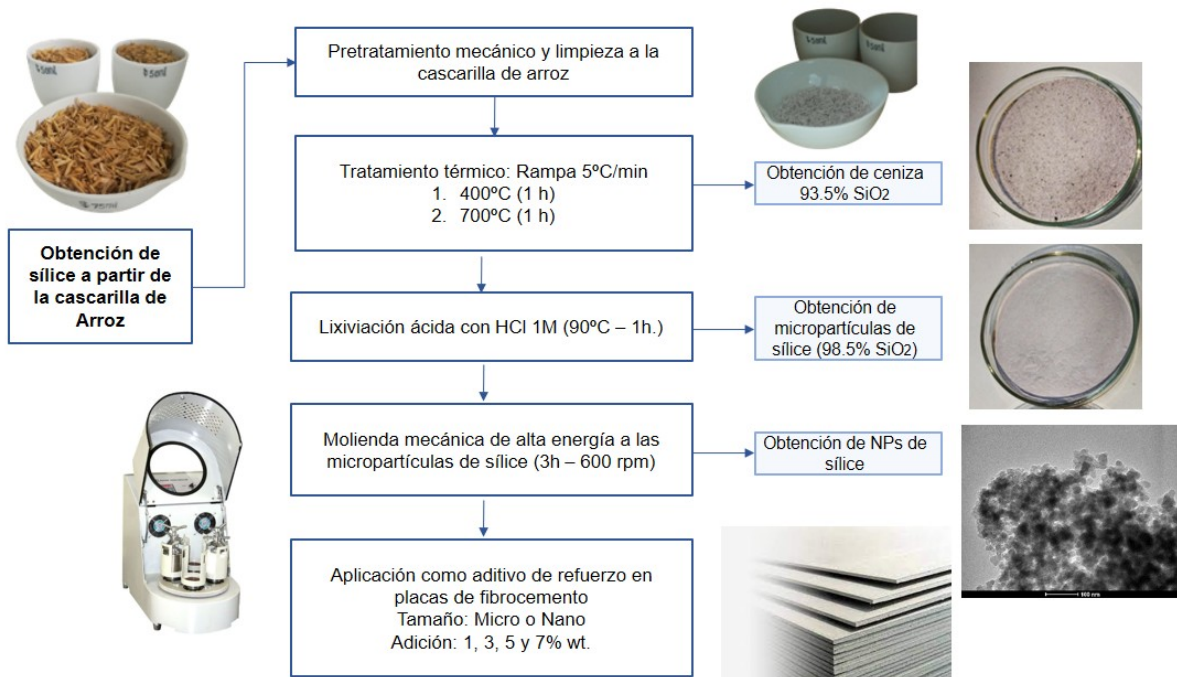


Figura 6-9: Diagrama de flujo para el proceso de obtención de micro o nanopartículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz.

Las NPs fueron funcionalizadas antes de ser agregadas a la mezcla de fibrocemento, para reducir su estado de aglomeración y facilitar su dispersión durante el proceso de mezclado con los demás componentes de la mezcla. Debido a su alta área superficial y alta reactividad química, estas NPs tienden a aglomerarse formando agregados que pueden alcanzar tamaños en la escala submicrométrico [139]. Este hecho se da como resultado de una minimización de su energía superficial y, un incremento de las fuerzas de atracción electrostáticas, fenómeno muy característico de materiales nanoestructurados. Este efecto de aglomeración limita el efecto de mejoramiento de las NPs en las propiedades de los materiales a base de cemento [139]. Por esta razón, se requiere un apropiado método de dispersión para las NPs con el fin de mejorar su interacción con las partículas de cemento. Existen métodos físicos y químicos para mejorar la dispersión de las NPs en una solución. Los métodos físicos más comunes son los métodos de dispersión por ultrasonido y dispersión mecánica. Otros tratamientos químicos involucran el uso de polímeros dispersantes (ácido cítrico, glicerol, etc), los cuales han sido exitosamente aplicados para mejorar la dispersión de diferentes NPs [140]. La dispersión por ultrasonido genera una cavitación en el medio líquido donde están las NPs usando ondas de ultrasonido; por consiguiente, cada partícula entra en resonancia y produce un efecto de resonancia en cadena, esto reduce las fuerzas de Van Der Waals entre las NPs y favorece su dispersión [141]. Para el proceso de dispersión de las NPs de sílice, se preparó una solución de ácido cítrico al 1% v/w en la cual se mezcló el plastificante, el agua y las NPs; posteriormente, se sonicaron durante 10 min e inmediatamente se adicionaron a la mezcla del fibrocemento. Como se observa en la Figura 6-10, después del proceso de sonicado las NPs se dispersan en la solución, lo que garantizará que se distribuyan de una manera más homogénea en la mezcla de cemento.

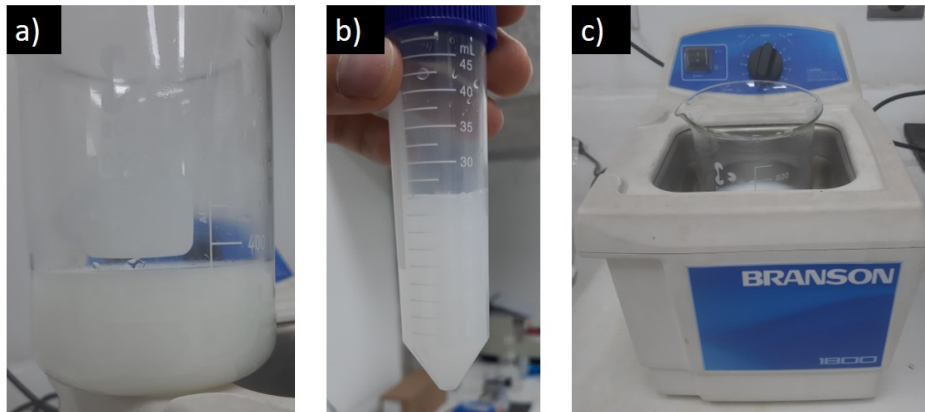


Figura 6-10: Proceso de sonicado de las NPS, a) y b) NPs dispersadas, c) equipo de sonicación Branson.

6.3 PREPARACIÓN DE MATRICES CEMENTICIAS ADICIONADAS CON MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

En esta sección se describe la metodología empleada para la elaboración de las matrices cementicias reforzadas con microfibras de celulosa y diferentes porcentajes de adición de micro y nanopartículas de sílice. El refuerzo de estas matrices con sílice resulta ser de bastante interés para las industrias de la construcción, ya que este aditivo mejora las propiedades físico-químicas, mecánicas y la durabilidad de los materiales compuestos a base de cemento.

Caracterizar los materiales a base de cemento reforzado con fibras algunas veces es complicado debido a su tamaño, formas complejas y la presencia de multifases naturales. Para determinar el efecto de la adición de sílice sobre las matrices cementicias, se realizaron ensayos de flexión y de compresión a las muestras de fibrocemento para determinar propiedades mecánicas como el módulo de rotura, la resistencia a la compresión, tenacidad a la fractura y el módulo de Young. Se determinaron propiedades físico-químicas como la densidad, la absorción de agua y el volumen de poro. Adicionalmente, se realizaron análisis morfológico, estructural y vibracional. Finalmente, se evaluó la durabilidad de este material por medio de ensayos de envejecimiento acelerado. El fundamento y la descripción de los detalles experimentales de estas técnicas se mostraron en la sección 7.6.

6.3.1 Materiales

Para elaborar las probetas de fibrocemento adicionadas con micro o nanopartículas de sílice se utilizó la siguiente materia prima: cemento, dióxido de silicio, microfibras de celulosa, fibra de polivinil alcohol (PVA), bentonita, carbonato de calcio, agua y superplastificante. En la Figura 6-11 se presenta la materia prima utilizada para fabricar fibrocemento.



Figura 6-11: Materia prima utilizada para la elaboración de las placas de fibrocemento: a) cemento, b) carbonato de calcio, c) fibra PVA, d) fibra de celulosa, e) micropartículas de sílice, f) nanopartículas de sílice, g) bentonita. Fuente propia

El cemento es producido por Cementos Cemex de Colombia, cemento hidráulico de uso general línea vertuá plus de Cemex tipo MM/B(P-C)-28. La bentonita es comercializada por la empresa Bentucol de Colombia. El carbonato de calcio (CaCO_3) con una pureza de 97.28% y la fibra PVA de 6 mm de grosor es producida por la empresa Hegeler & Shone de Alemania. El plastificante es reductor de agua de alto rango basado en policarboxilatos de muy alta fluidez de sumiglas S.A. Las microfibras de celulosa y la sílice fueron obtenidas a partir de la cascarilla de arroz como se explicó anteriormente.

6.3.2 Elaboración de las muestras de fibrocemento

Las probetas de fibrocemento fueron adicionadas con diferentes porcentajes de micro o nanopartículas de sílice para evaluar el efecto de su inclusión en las propiedades físico-químicas, mecánicas y la durabilidad del material en función del tamaño de partícula del

aditivo y del porcentaje utilizado. Los porcentajes de adición de micro o nanosílice utilizados en este estudio fueron de 0, 1, 3, 5 y 7 %/w respecto a la cantidad total de cemento utilizado en cada formulación.

En este sentido se evaluó el efecto de la adición de la sílice sobre las propiedades mecánicas mediante ensayos destructivos para determinar la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad y la resistencia a la compresión. También, se determinaron propiedades físicas como la densidad, absorción de agua, volumen de poro y la morfología y la microestructura del material. Finalmente, se evaluó la durabilidad de las muestras por medio de ensayos de envejecimiento acelerado en una cámara que simula las condiciones medioambientales de operación a las cuales se encuentra expuesto el material (calor, lluvia y exposición a CO₂). Se desea determinar cuál es el porcentaje de adición óptimo de sílice y cuál de los dos tipos de adiciones (micro o nano) mejoran las propiedades y la durabilidad del fibrocemento. La caracterización mecánica y físico-química de las probetas de fibrocemento se realizó a los 28 días de curado, donde se analizaron las propiedades como la resistencia a la flexión, módulo de elasticidad, resistencia a la compresión, densidad, absorción de agua, volumen de poro, propiedades microestructurales, morfológicas y vibraciones.

Por otro lado, el ensayo de envejecimiento se realizó a 3 formulaciones de fibrocemento que corresponden a la muestra control, la muestra con 5% de adición de microsílice y la muestra con 5% de adición de nanosílice. Estas muestras se escogieron con base en los resultados de los ensayos mecánicos, ya que las muestras adicionadas con sílice fueron la que mejor desempeño mostraron y, para fines comparativos también se comparó con la muestra control. Se aplicaron hasta 40 ciclos de envejecimiento acelerado con el fin de evaluar el cambio en sus propiedades mecánicas en función de los ciclos aplicados. Los resultados de las propiedades físico-químicas y mecánicas permitirán definir si hay un efecto positivo en la durabilidad del fibrocemento adicionado con 5% de micro y NPs de sílice.

Plastificante	4,68	4,68	4,68	4,68	4,68	4,68	4,68	4,68	4,68
---------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

(ml)

Para elaborar las probetas de fibrocemento se mezclaron los diferentes componentes junto con el agua y el plastificante en una batidora industrial de 10 Litros Equimaq que se muestra en la **Figura 6-12 (a)**, perteneciente al laboratorio de Materiales de la Universidad Autónoma de Manizales. El proceso de mezcla se realizó de la siguiente manera [143]:

- Las partículas de sílice se mezclaron con el plastificante a base policarboxilato, las microfibras de celulosa y de las fibras PVA y agua y se dejaron agitar a alta velocidad durante 1 min (250 rpm) como se muestra en la **Figura 6-12 (a)**.
- El cemento y los demás aditivos se incorporaron en la mezcla y se mezclaron durante 4 min hasta obtener una pasta homogénea a una velocidad de 130 rpm como se observa en la **Figura 6-12 (c)**.
- La mezcla se dejó reposar durante 90 s y, posteriormente, se volvió a agitar durante 1 min.

En el caso de las muestras adicionadas con NPs (NS-1, NS-3, NS-5 y NS-7), se siguió el mismo procedimiento anterior, solo que en este caso se incluye un paso adicional que consisten en la funcionalización de las NPs como se explicó en la sección 6.2.3.

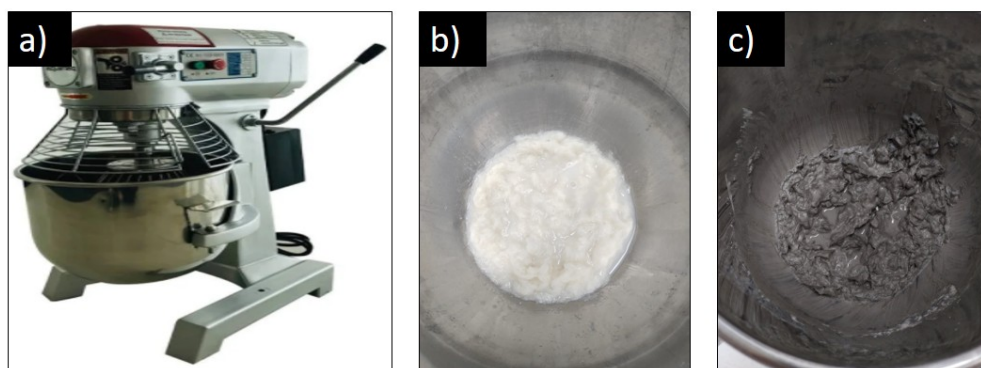


Figura 6-12: a) máquina para el moldeo de los componentes, b) agitación inicial de las fibras y la sílice, c) pasta de cemento

6.3.3 Preparación de muestras de fibrocemento para el ensayo de compresión

Para la elaboración de las muestras cúbicas utilizadas para determinar la resistencia a la compresión del fibrocemento, se utilizó molde triple de plástico "Deslauriers" fabricado para fundir cubos de mortero (ver Figura 6-13), con arista de 2" (50.8 mm) y se siguió la norma ASTM C-109: *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or 50 mm Cube Specimens)* [144]. Cada muestra fue colocada en el molde y prensada con un pistón de plástico, según la norma se debe hacer un recorrido de 32 movimientos para garantizar uniformidad en la preparación de la muestra. Se colocó una primera capa aproximadamente de 25 mm a la mitad del molde para apisonar la muestra en cada compartimiento por un tiempo de 10 s en cuatro rondas en ángulo recto seguido de golpes contiguos sobre la superficie; luego se alisaron los cubos usando una paleta en la parte superior con el propósito de nivelar la muestra y garantizar un espesor más uniforme.

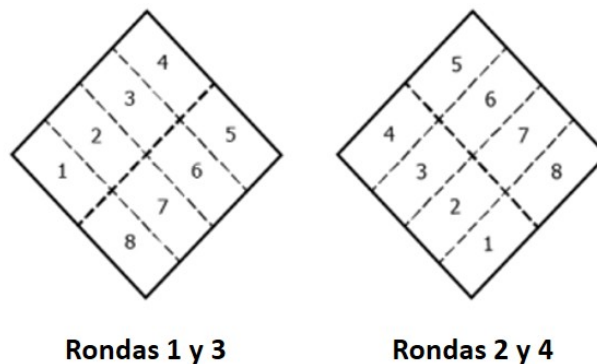


Figura 6-13: Proceso de moldeo de las probetas para el ensayo de compresión. Adaptado de [144].

En la Figura 6-14 se muestran los moldes utilizados, el proceso de compactación de las muestras y las probetas completamente secas después de 28 días de curado. Las muestras se secaron a temperatura ambiente por un tiempo de fraguado de 28 días, con una humedad relativa del $70 \pm 10\%$ y una temperatura aproximada de $17 \pm 2^\circ\text{C}$.

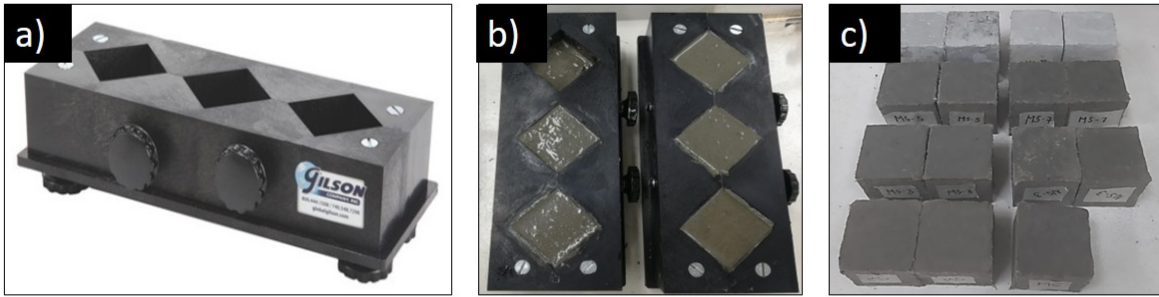


Figura 6-14: Proceso de compactación de la pasta, a) molde de plástico, b) mezcla en los moldes, c) probetas después de 28 días de curado.

6.3.4 Preparación de placas de fibrocemento para el ensayo de flexión

Para la elaboración de los prismas para el ensayo de flexión para determinar el módulo de rotura y el módulo de Young, se utilizó la norma ASTM C-78-09: *Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete Using Simple Beam with Third-Point Loading* [145]. Las probetas fueron fabricadas con dimensiones de 150x50x10 mm como se observa en la **Figura 6-15a y b**. De la misma forma que para el ensayo de compresión, las muestras se secaron a temperatura ambiente durante 28 días bajo las mismas condiciones ambientales.

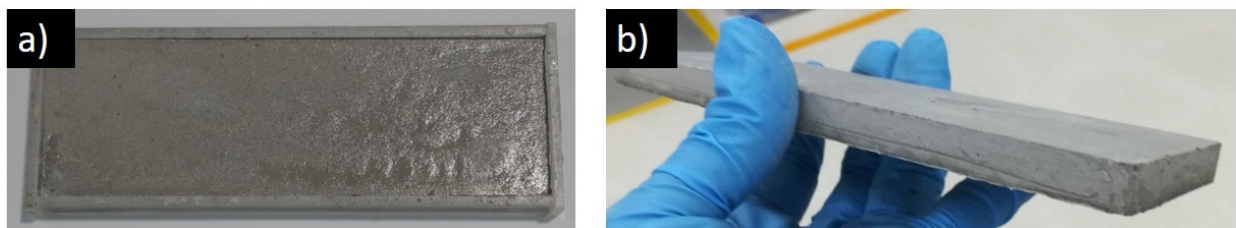


Figura 6-15: a) Molde para briqueta de flexión b) Briquetas con 28 días de curado

6.3.5 Preparación de placas para los ensayos de envejecimiento acelerado

Con base en los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos, se escogieron de cada grupo de muestras (una adicionada con microsílíce y otra adicionada con nanosílíce), la muestra con mejores propiedades mecánicas, así como la muestra control para realizar comparaciones. Es decir, las muestras escogidas fueron **MC**, **MS-5** y **NS-5**, con base en esta selección se analizó el efecto del tamaño del aditivo (micro o nano) en la durabilidad de las matrices cementicias, también estos resultados se compararán con la muestra sin

aditivo y evaluó si existe o no una mejora en la durabilidad de las muestras adicionales con sílice. Los ensayos se hicieron por cuadruplicado.

La cantidad de ciclos de envejecimiento definidos fueron 0, 15, 30 y 40 ciclos, una vez se han cumplido cada uno de los ciclos, las muestras fueron retiradas de la cámara y se procedió a hacer los ensayos mecánicos y físico-químico para determinar el módulo de rotura, el módulo de Young, la densidad, la absorción de agua y la porosidad aparente de las muestras. De acuerdo a estos resultados se estableció un control del cambio de las propiedades del material en función de cada uno de los ciclos aplicados.

6.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y DISEÑO DE MEZCLAS

6.4.1 Definición del diseño de experimentos

Los experimentos se definen como pruebas, en las que se establecen variables de entrada, las cuales se modifican intencionalmente, para identificar posibles cambios en el proceso o sistema, que está siendo objeto de estudio y posteriormente hacer un análisis de los datos obtenidos. El objetivo de la experimentación es obtener información de calidad, que permita desarrollar nuevos productos y procesos, comprender mejor un sistema (un proceso industrial, un procedimiento analítico, etc) y tomar decisiones sobre cómo optimizarlo y mejorar su calidad, comprobar hipótesis científicas, etc [146].

El análisis de los resultados experimentales permitió obtener conclusiones sobre el sistema en estudio y decidir actuaciones futuras. Parece más razonable utilizar una metodología matemática y estadística que indique como planificar (diseñar, organizar) la secuencia de experimentos de una forma óptima, de modo que se minimice tanto el coste de la experimentación como la influencia del error experimental sobre la información buscada, siendo el objetivo del Diseño Estadístico de Experimentos [146].

Se podría definir el Diseño Estadístico de Experimentos (DEE), también denominado diseño experimental, como una metodología basada en útiles matemáticos y estadísticos cuyo objetivo es ayudar al experimentador a [146]:

1. Seleccionar la estrategia experimental óptima que permita obtener la información buscada con el mínimo coste.
2. Evaluar los resultados experimentales obtenidos, garantizando la máxima fiabilidad en las conclusiones que se obtengan.

De forma general, el DEE se aplica a sistemas como el mostrado en la Figura 6-16. En estos diseños se observan una o más variables experimentales dependientes o variables de salida o respuesta (y), cuyo valor depende de los valores de una o más variables independientes controlables (x), llamadas factores de entrada. Las variables de respuesta también pueden estar influidas por otras variables que son variables controladas y no controlados que hacen parte del experimento.

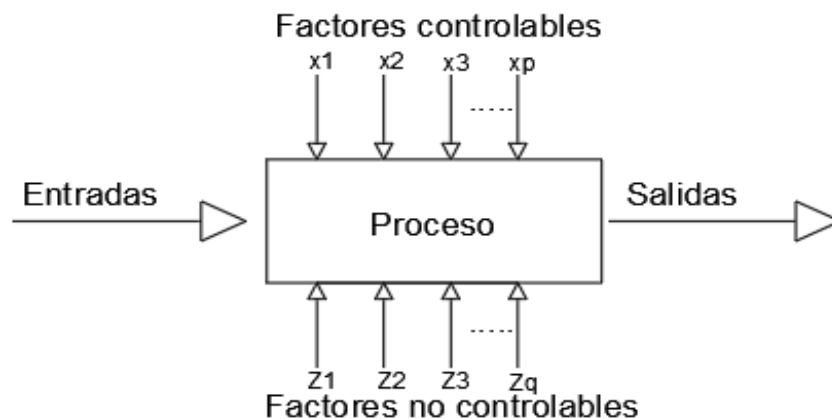


Figura 6-16: Representación de un sistema en estudio de diseño estadístico de experimentos. Tomado de [146].

En la Tabla 6-8 se presentan las variables de entrada, de salida, controlables y no controlables para esta investigación.

Tabla 6-8: Variables en la elaboración de las probetas de fibrocemento

Variables de entrada	Variables de salida	Variables controlables	Variables no controlables
<ul style="list-style-type: none"> • Proporción de cemento utilizada en la mezcla. • Proporción de sílice utilizada en la mezcla. • Número de ciclos de envejecimiento aplicados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Módulo de ruptura. • Módulo de elasticidad. • Densidad • Absorción de agua. • Características morfológicas, estructurales y vibracionales. • Durabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de carga de materiales. • Tiempo de amasado del material. • Orden de introducción de materiales en la preparación de la mezcla. • Velocidad de amasado. • Temperatura y tiempos en el proceso de envejecimiento acelerado. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pureza de los reactivos. • Fallas por parte del operario durante la preparación de las muestras • Condiciones medioambientales (humedad, temperatura). • Cortes de energía durante el proceso de operación de la cámara

6.4.2 Ley de Mezclas

La ley de mezclas es una ley que explica las propiedades obtenidas de la mezcla binaria de dos materiales puros, entendiendo que las características del material compuesto obtienen características proporcionales a la fracción volumétrica de los componentes, un caso de dicha combinación es la densidad de los materiales en una mezcla que viene determinada por la ecuación 6-1:

$$\rho_m = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 + \rho_3 v_3 + \rho_4 v_4 \quad 6-1$$

Donde: ρ_m = Densidad de mezcla,

ρ_1 = Densidad de material 1.

v_1 = Fracción volumétrica material 1.

ρ_2 = Densidad de material 2

v_2 = Fracción volumétrica material 2.

$p_3 = \text{Densidad de material 3}$

$v_3 = \text{Fracción volumétrica material 3.}$

$p_4 = \text{Densidad de material 4}$

$v_4 = \text{Fracción volumétrica material 4.}$

En este caso en particular, el material 1 corresponde al cemento, el material 2 corresponde a la sílice, el material 3 corresponde a todos los aditivos agregados y el material 4 corresponde al agua.

6.4.3 Experimentos con mezclas

En esta clase de experimentos, los factores son los componentes o ingredientes de una mezcla y por lo tanto, sus niveles no son independientes. por ejemplo, si $x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$ corresponden a las proporciones de p componentes de una mezcla, entonces deben cumplir dos restricciones mostradas en la ecuación 6-2:

$$1. \quad 0 \leq x_i \leq 1 \text{ Para cada componente } i \quad (6-2a)$$

$$2. \quad \sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + x_3 \dots + x_p = 1 \text{ (El 100\%)} \quad (6-2b)$$

La primera indica que las proporciones tienen que ser cantidades entre cero y uno, y la segunda condiciona a que las q proporciones sumen siempre la unidad, lo cual causa que los niveles de los componentes x_i no sean independientes entre sí. Esto quiere decir que aumentar la proporción de un ingrediente necesariamente se reduce la participación de los componentes restantes en esa misma proporción [147].

Entre los objetivos de un experimento con mezclas se encuentran:

- Determinar cuáles de los ingredientes de la mezcla o interacciones entre ellos tienen mayor influencia sobre una o varias respuestas de interés.
- Modelar las respuestas de interés en función de las proporciones de los componentes de la mezcla.

- Usar dichos modelos para determinar en qué porcentaje debe participar cada uno de los ingredientes para lograr que la fórmula tenga las propiedades deseadas.

En la Figura 6-17a se muestra un gráfico donde se representan los q componentes usando $q-1$ dimensiones. Para comprender mejor los experimentos con mezclas y representar sus regiones experimentales, es decir figuras geométricas que permiten dibujar p componentes usando $q-1$ dimensiones. En la Figura 6-17a se muestra la región experimental para $q=3$ componentes, que en este caso: x_1 : cantidad de cemento, x_2 : cantidad de sílice y x_3 : cantidad de otros aditivos. Para $q=3$ componentes, la región está formada por el plano que satisface la ecuación $x_1+x_2+x_3=1$, de donde se desprende que la región experimental es un triángulo equilátero (ver Figura 6-17b). Los tres vértices corresponden a las mezclas puras (formadas por un solo ingrediente), los tres lados o aristas representan las mezclas binarias que sólo tienen dos de los tres componentes. Los puntos interiores del triángulo representan mezclas ternarias en las cuales los tres ingredientes son diferentes de cero [147].

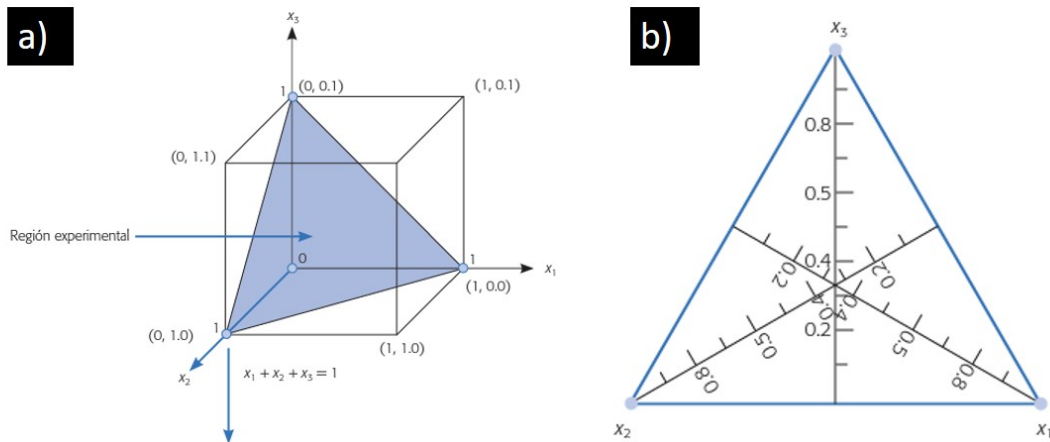


Figura 6-17: a) Región experimental para $q = 3$, b) región de interés (triángulo equilátero). Tomado de [147].

Sin embargo, dado que la variable x_3 (cantidad de otros aditivos) se mantiene constante (ver Tabla 6-7), la región experimental se puede reducir a dos componentes, tomando en cuenta que $x_3=0,26$, por lo tanto la relación $x_1+x_2+x_3=1$ se reduce a $x_1+x_2=0,74$. En este sentido, en la **Figura 6-18a** se representa la región experimental mediante simplejos

(simplex), para $q=3$ componentes. La región experimental viable está dada por la línea recta $x_1+x_2=0.74$; que se representa en la **Figura 6-18b** con el segmento de línea que une los puntos $(0,74, 0)$ y $(0, 0,74)$ en el plano cartesiano.

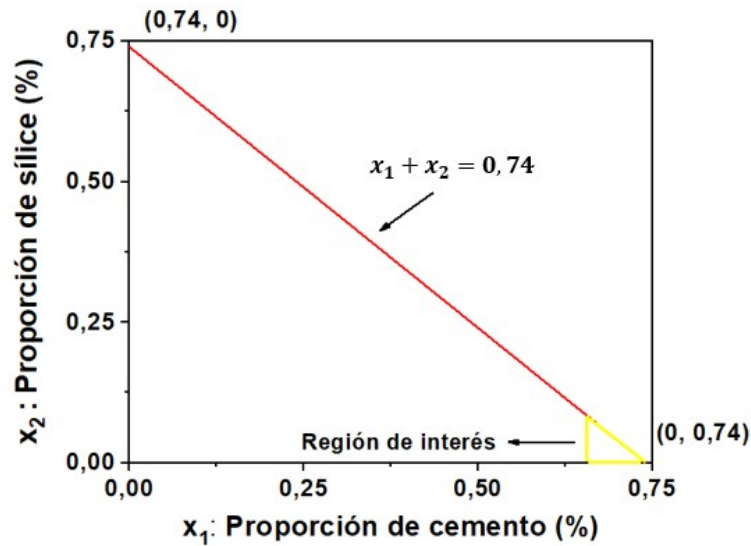


Figura 6-18: a) Región experimental para $p=2$.

Como se mostró en la Tabla 6-8, las variables de respuesta definidas en esta investigación son módulo de ruptura, módulo de elasticidad, densidad, absorción de agua y porosidad, durabilidad y las características morfológicas, estructurales y vibracionales. Para esto se propuso la siguiente hipótesis:

$H_0 = \hat{c}$ Las medias correspondientes del módulo de ruptura, módulo de elasticidad, densidad, absorción de agua y porosidad, durabilidad y las características morfológicas, estructurales y vibracionales no dependen del tamaño y la proporción de sílice adicionada.

La hipótesis nula se evaluará teniendo en cuenta el error tipo I y una significancia $\alpha = 0,05$. Se formuló un diseño de experimentos con mezclas, con dos factores que corresponden a los componentes de la mezcla para elaborar el fibrocemento, en este caso el cemento y las partículas de sílice (micro o nano). Para los dos componentes de la mezcla, el espacio de los factores del diseño incluye todos los valores de los dos componentes que están sobre el segmento de recta mostrado en la ecuación 6-3.

$$x_1 + x_2 = 0,74$$

6-2

Donde: x_1 : cantidad de cemento adicionada y x_2 : cantidad de sílice adicionada

Cada componente puede tomar valores entre 0 y 0,74 como se muestra en la **Figura 6-18b**. Sin embargo, dado que el punto (0,74, 0) corresponde a un material compuesto únicamente por sílice y los demás aditivos, no correspondería a fibrocemento; por esta razón sobre dicho segmento de recta se tomarán los valores del extremo derecho, donde se reemplazará una parte del cemento por una pequeña proporción de sílice. En este sentido los valores que toma x_1 son 0,74, 0,73, 0,71, 0,69 y 0,67, y los valores que toma x_2 son 0, 0,01, 0,03, 0,05, y 0,07.

El diseño simplex se usa para estudiar los efectos de los componentes de una mezcla sobre la variable respuesta. Un diseño simplex reticular $\{m, p\}$ para m componentes consta de los puntos definidos por los siguientes arreglos de las coordenadas: las proporciones asumidas por cada componente toman los $p+1$ valores que están separados por una distancia igual de 0 a 1, como se muestra en la ecuación 6-3.

$$m_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \frac{3}{m}, \dots, 1 \quad i = 1, 2, 3, \dots, p \quad 6-3$$

El diseño simplex reticular propuesto en esta investigación es $\{p, m\} = \{2, 5\}$; donde, p corresponde a las 2 componentes de la mezcla (cemento y sílice) y m corresponde a las 5 mezclas propuestas. En la Tabla 6-9 se muestran las diferentes combinaciones de mezcla de cemento y sílice para la fabricación de las muestras de fibrocemento.

Tabla 6-9: Proporción de cemento y sílice en las mezclas

Mezcla	Proporción de cemento	Proporción de sílice
1	0,74	0,00
2	0,73	0,01
3	0,71	0,03
4	0,69	0,05

5

0,67

0,07

7 MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA ESTUDIAR LOS MATERIALES

Para el desarrollo de esta Tesis Doctoral se emplearon diversas técnicas de caracterización para estudiar las propiedades de los aditivos extraídos de la cascarilla de arroz y del fibrocemento reforzado con partículas de sílice. Las técnicas de caracterización empleadas fueron microscopía de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos-X, análisis termogravimétrico, transformada de Fourier en el infrarrojo, dispersión dinámica de la luz, espectroscopía por UV-VIS, ensayos mecánicos destructivos y ensayos de envejecimiento acelerado. En este capítulo se explica el fundamento básico de cada uno de las técnicas, las condiciones experimentales y los equipos utilizados en cada análisis.

7.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La termogravimetría es una técnica en la cual se mide el cambio en la masa (pérdida o ganancia) de un material en función de la temperatura bajo una atmósfera determinada como N₂, H₂, aire, O₂, Ar, CO₂ [148]. Esta técnica permite estudiar procesos como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. Los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico también incluyen la curva derivada (DTG), que es la primera derivada de curva TG frente al tiempo o a la temperatura, y representa la velocidad de pérdida o ganancia de masa del material. Con esta información se puede identificar la temperatura inicial y final de los procesos de descomposición térmica, además de detectar la presencia de procesos superpuestos [149].

El análisis de las propiedades térmicas de los materiales bajo estudio se realizó con el equipo TGA Q500 (TA Instruments, USA), equipado de una termobalanza con una precisión de $\pm 0.1 \mu g$ de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Las muestras se sometieron a una rampa de temperatura controlada de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 700°C, bajo una atmósfera de aire con flujo de 60 ml/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 curva de derivada DTGA. Con los resultados obtenidos de este análisis, se determinó la estabilidad térmica de los materiales, así como las temperaturas en los cuales

sufren una mayor descomposición, también se cuantificó la cantidad de residuo obtenido en cada análisis.

7.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre 160 - 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula [150].

Los espectros UV-Vis de las soluciones obtenidas en el proceso de hidrólisis alcalina de la cascarilla de arroz se midieron en el espectrofotómetro UV/Vis Spectroquant Prove 600 (Merck KGaA, Alemania) el rango espectral de 190 a 500 nm, perteneciente al laboratorio de materiales de la Universidad Autónoma de Manizales. Este análisis se realizó con la finalidad de identificar los grupos funcionales contenidos en la molécula de lignina, para corroborar su presencia en cada una de las soluciones obtenidas en los procesos de hidrólisis alcalina y así evaluar la eficiencia de este proceso química en la remoción de componentes no celulósicos presentes en la cascarilla de arroz.

7.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para estudiar la morfología de un material se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía electrónica de transmisión (TEM). La obtención de la imagen mediante SEM se realiza enfocando 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. Finalmente, el espectrómetro del equipo se encarga de detectar el haz secundario. En este proceso se producen varias señales desde la superficie que son utilizadas para obtener la

morfología y la composición química elemental del material, dichas señales pueden ser electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías [150].

Para el estudio de la morfología de los materiales bajo estudio, se usaron los equipos SEM QUANTA 250, microscopio electrónico de barrido de la Universidad de Caldas, y el SEM marca SEIZZ, EVO MA-10, perteneciente a la Universidad Nacional Tecnológica sede de Rio Gallegos, Argentina. Para la obtención de las imágenes se utilizó un rango de amplificación desde 100X hasta 40000X en ambiente de alto vacío con voltajes entre 5 y 20.00 KV. Previo al análisis las muestras se fijaron en porta-muestras de cobre sostenidas sobre cinta adhesiva de carbón. Este análisis permitió evidenciar los cambios morfológicos inducidos en las fibras de la cascarilla de arroz en función de los diferentes procesos químicos (hidrólisis y blanqueamiento), los cambios en el diámetro medio de las partículas de sílice obtenidas en función de la molienda mecánica empleada y los cambios en la morfología de los productos típicos de hidratación del fibrocemento. Para el caso de las muestras de fibrocemento, se pulverizaron hasta un obtener un polvo fino, y luego se les deposito una capa de oro con el fin de hacer las muestras conductoras y mejorar el contraste de las imágenes. Este mismo tratamiento con oro también fue aplicado a las demás muestras bajo estudio.

7.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica analítica usada principalmente para la identificación y cuantificación de fases cristalinas y para explorar la naturaleza de la estructura molecular de un material [150]. Las líneas características de absorción y emisión que se observan provienen de los saltos energéticos en que incurren los electrones más exteriores al núcleo del átomo [150]. 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. 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. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ requieren que se cumpla la ecuación de Bragg [150]. Los patrones de intensidad que se observan dependen del hecho de que los ángulos de dos haces 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. Si salen reflejados fuera de fase dan lugar a una interferencia destructiva de la señal [150].

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para identificar las fases presentes en los materiales bajo estudio. Inicialmente las muestras se pulverizaron y se tamizaron para obtener un polvo homogéneo. Los patrones de difracción fueron obtenidos utilizando el equipo de difracción RIGAKU SmartLab perteneciente al Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial CIDESI en Querétaro, México. Este equipo es 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 40 kV y 44 mA, el barrido se realizó entre 5° y 80° , en escala de 2θ y con un barrido de paso de 0.02 grados/s.

7.5 ANÁLISIS DE ESPECTROMETRÍA POR TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO (FTIR)

La Espectrometría por Transformada de Fourier en el Infrarrojo es una técnica analítica utilizada para estudiar las interacciones entre las moléculas y la radiación infrarroja. En FTIR, se emite radiación infrarroja a través de una muestra. Esta radiación interactúa con las moléculas de la muestra, y ciertas frecuencias infrarrojas son absorbidas en función de las vibraciones y rotaciones de los enlaces químicos presentes. La radiación infrarroja transmitida a través de la muestra llega a un interferómetro, que divide el haz de radiación en dos componentes. La interferencia resultante se traduce en un interferograma, una representación gráfica de la intensidad de la radiación en función del tiempo. Luego, se aplica una transformada de Fourier a este interferograma para convertir la información en el dominio del tiempo a información en el dominio de la frecuencia. Finalmente, el resultado es un espectro infrarrojo que muestra las intensidades de absorción en función de la frecuencia. Cada pico en el espectro representa una vibración específica de los enlaces

químicos presentes en la muestra, con lo que es posible realizar una identificación de los materiales [150].

Los modos vibracionales de los materiales bajo estudio se evaluaron con el espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum™ 3 FT-IR del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (Cinvestav, México). El método utilizado fue el reflectancia difusa, se realizaron 24 barridos, y la resolución de la medida fue de 4 cm^{-1} , en un rango entre 4000 y 400 cm^{-1} . Para el análisis, las muestras se molieron hasta obtener un polvo muy fino, con el fin de tener partículas de un tamaño más homogéneo y un diámetro de partícula comparable a la longitud de onda de la radiación, para minimizar la distorsión de la banda debido a la dispersión de la radiación. A continuación, el polvo se dispersó en 1 g bromuro de potasio (KBr) y se formó la pastilla, finalmente se transfirió a una matriz con un espesor medio de 0,12 mm. El KBr absorbe la humedad de la atmósfera y tiene algunas transiciones fundamentales en $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$. El coeficiente de absorción de KBr es mucho menor que 400 cm^{-1} , por lo que no apareció ningún pico de absorción de KBr en el rango de medición utilizado [151]. A partir de este análisis se identificarán los grupos funcionales y los modos de vibración de las moléculas de dióxido de silicio.

Otras técnicas y métodos como microscopía electrónica de transmisión (TEM), fluorescencia de rayos-x (XRF) y dispersión dinámica de la luz (DLS), utilizadas para determinar el tamaño de partícula y de aglomerados y la composición química elemental de la sílice obtenida son presentados en el **Anexo 3**.

7.6 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MATRICES CEMENTICIAS

Cuando un material se somete a la acción de una fuerza estática o gradualmente aplicada, el material puede sufrir una deformación, es por esto que caracterizar sus propiedades mecánicas es importante ya que permite cuantificar las cargas máximas que puede soportar un material antes de romperse [152]. A continuación, se describe el procedimiento llevado a cabo en los ensayos de compresión y de flexión por el método de tres puntos para calcular

algunas propiedades mecánicas de las matrices cementicias, como la resistencia a la compresión, el módulo de rotura, el módulo de elasticidad y la tenacidad a la fractura.

7.6.1 Módulo de rotura y módulo de elasticidad del fibrocemento

En materiales más frágiles como el fibrocemento, la falla ocurre a la carga máxima, donde la resistencia a la tensión y la resistencia a la rotura son las mismas. En muchos materiales frágiles, la prueba de tracción normal no es recomendable debido a la naturaleza quebradiza de este tipo de material. A menudo, simplemente colocando un material quebradizo en las mordazas de la máquina de ensayo de tracción se provocan grietas. Un método alternativo para caracterizar sus propiedades es el ensayo de flexión como se muestra en la Figura 7-19. Este ensayo consiste en aplicar la carga en tres puntos para provocar la flexión de la muestra, una fuerza de tracción actúa sobre el material opuesta al punto medio y la fractura comienza en este lugar, en este caso cuando el material se somete a un esfuerzo sufrirá una deformación. La resistencia a la flexión (ver ecuación 7-4) y la deformación normal unitaria (ver ecuación 7-5) se calculan con las siguientes ecuaciones [152]:

$$\text{Resistencia a la flexión } \sigma = \frac{3FL}{2wh^2} \quad 7-4$$

$$\text{Deformación normal unitaria } \varepsilon = \frac{6\delta h}{L^2} \quad 7-5$$

Donde: F: es la fuerza máxima, L: la distancia entre los dos puntos de apoyo (span), w: es el ancho de la probeta, h: es su altura y δ : deflexión de la probeta.

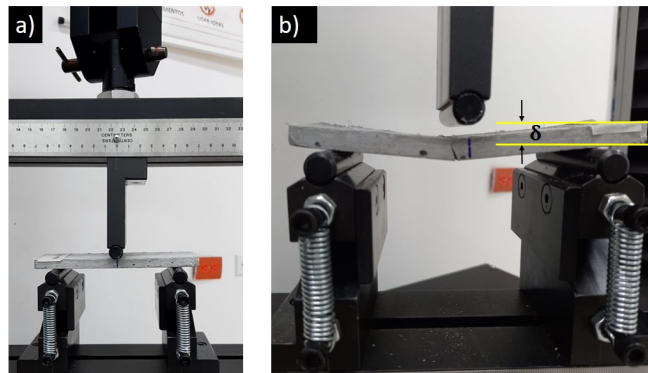


Figura 7-19: (a) Ensayo de flexión por el método de 3 puntos aplicado al fibrocemento, y (b) deflexión de la briqueta durante el ensayo de flexión.

El ensayo de flexión se realizó a los 28 días de curado de las placas y se hizo de acuerdo con la norma ASTM C-293: *Método de Ensayo Estándar para Resistencia a la Flexión del Concreto Usando una Viga Simple con Carga al Centro del Claro* [153]. Con base en esta norma se realizó el montaje experimental y se calculó módulo de rotura de las matrices cementicias. Esta prueba consiste en aplicar carga a tres puntos del material para causar su deflexión, la muestra se ubica sobre dos soportes paralelos separados una distancia de 112,5 mm (span) y se aplica una carga en el punto medio de la muestra de forma paralela a los apoyos con una velocidad 0.5 mm/min para causar su deflexión como se muestra en la Figura 7-19b. Las dimensiones de las probetas utilizadas son 150x50x10 mm. Los ensayos se hicieron por triplicado para cada una de las formulaciones definidas en la Tabla 6-7. Las curvas de esfuerzo-deformación se obtuvieron mediante la máquina de ensayo universal servocontrolada y la resistencia a la flexión o el módulo de rotura se calculó como el esfuerzo más alto soportado por la muestra durante el ensayo de flexión.

Otra propiedad interesante de este tipo de materiales es el módulo de Elasticidad, que es una medida de la rigidez del material, es decir, un material rígido presenta un alto módulo de elasticidad y puede conservar su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica. El módulo de Young se calcula con la ley de Hooke para materiales sólidos, esta Ley relaciona la deformación ϵ_x de una barra sometida a esfuerzo axial, con la tensión normal generada por dicho esfuerzo σ_x , mediante la constante E que se denomina módulo de elasticidad lineal o módulo de Young. El módulo de Young se calcula como la

pendiente inicial de esta curva en la región elástica del material. En esta zona, la deformación es proporcional al esfuerzo. La ley de Hooke para materiales sólidos se representa mediante la ecuación 7-6 [154]:

$$E = \sigma_x / \varepsilon_x \quad 7-6$$

Donde: E: Módulo de elasticidad (MOE), σ_x : es el esfuerzo ejercido sobre el área de la sección transversal del elemento y ε_x : es la deformación unitaria entendida como la relación entre el cambio de longitud con respecto a la longitud inicial.

El módulo de elasticidad también se puede calcular con base en la norma ASTM E2769 – 22: *Standard Test Method for Elastic Modulus by Thermomechanical Analysis Using Three-Point Bending and Controlled Rate of Loading* [155], con la ecuación 7-7. Este método implica un enfoque termomecánico, utilizando flexión de tres puntos y velocidad de carga controlada. El fibrocemento se somete a cargas cíclicas bajo condiciones de temperatura controlada. Si se reemplaza el esfuerzo y la deformación unitaria por las ecuaciones 7-4 y 7-5, el módulo de elasticidad queda de la siguiente manera:

$$E = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} = \frac{\frac{3FL}{2wh^2}}{\frac{6\delta h}{L^2}} = \frac{FL^2}{4wh^3\delta} \quad 7-7$$

Donde: F: es la fuerza máxima, L: la distancia entre los dos puntos de apoyo (span), w: es el ancho de la probeta, h: es su altura y δ : deflexión de la probeta

7.6.2 Resistencia a la compresión del fibrocemento

El ensayo de compresión se realiza aplicando una fuerza F (carga) sobre una de las caras del material mientras la cara opuesta permanece apoyada sobre un soporte como se observa en la **Figura 7-20** y permite medir la resistencia de un material cuando es sometido a la acción de una fuerza de compresión. Con este ensayo se determinó la resistencia a la

compresión del fibrocemento en función del porcentaje de adición de micro y nanopartículas utilizado.



Figura 7-20: a) Montaje inicial de la prueba de compresión, b) aplicación de la carga en la muestra, c) Fractura de la probeta

Para calcular la resistencia a la compresión de un material se emplea las ecuaciones 7-8 y 7-9 donde se requiere la fuerza aplicada, el área de sección transversal de la probeta y la deformación unitaria.

$$\text{Esfuerzo: } \sigma = \frac{F}{A_0} \quad 7-8$$

$$\text{Deformación normal unitaria: } \varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad 7-9$$

De donde: A_0 = Área original de la sección transversal inicial de la probeta, l_0 = Distancia original entre marcas calibradas y l = Es la distancia entre las marcas calibradas después de haberse aplicado la fuerza F .

El ensayo de compresión fue realizado a cubos de 50,8 mm de lado y se realizó según la norma ASTM C-109 [144] para determinar la resistencia a la compresión de las muestras de fibrocemento. Los ensayos se realizaron en la máquina universal de ensayos uniaxial UNITED, de la Universidad Autónoma de Manizales. Esta máquina tiene una capacidad máxima de carga 100 kN y resolución de 1 kN, velocidad variable de 0,5 mm/min, y el ensayo se realizó de acuerdo a la norma ASTM C-78 [145]. En la **Figura 7-20** se presentó el montaje de las probetas para este procedimiento. Los parámetros usados para esta prueba fueron: Testing machine STM- 100kN 0130218 N/S, celda de carga (TVI116995) Units

(LBS) 22480, y velocidad de aplicación de la fuerza igual a 1 mm/min. El software de la máquina universal de ensayos entrega los datos correspondientes a la fuerza aplicada y el desplazamiento. Los ensayos se hicieron por triplicado para cada una de las formulaciones definidas en la Tabla 6-7. La gráfica del comportamiento mecánico del material frente a un esfuerzo de compresión es mostrada en la *Figura 7-21*. A partir de dicha gráfica es posible identificar la zona elástica y plástica del material, el esfuerzo máximo y el esfuerzo de fractura del material. La resistencia a la compresión se calcula como el valor máximo del esfuerzo soportado por la probeta durante el ensayo de compresión.

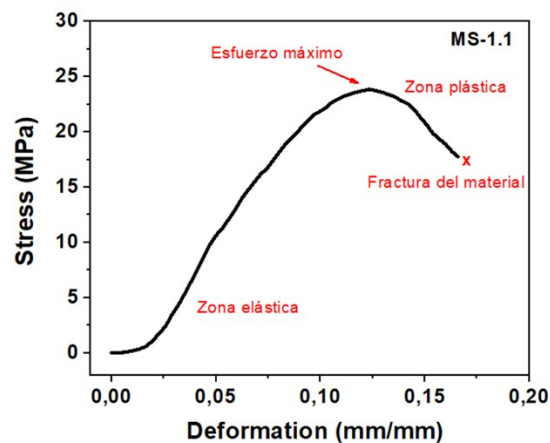


Figura 7-21: Gráfica esfuerzo vs deformación obtenida del ensayo de compresión

7.7 DENSIDAD Y ABSORCIÓN DE AGUA DE LAS MATRICES CEMENTICIAS

Determinar las propiedades físico-químicas como la densidad y la absorción de agua de los materiales a base de cemento es muy importante, ya que estas propiedades dan información acerca de que tan pesado o ligero es el material, así como de la cantidad de agua que es capaz de albergarse al interior de los poros del material.

7.7.1 Determinación de la densidad

La 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. 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 del cemento así como de los agregados, produce generalmente una mayor resistencia del material [156].

Para determinar la densidad de las muestras de fibrocemento, se recortan las placas en trozos de 75x50x10 mm y se sumergen en agua durante 24 h logrando un estado completamente saturado de agua, luego se registra su peso húmedo y el peso sumergido; posteriormente, se llevan al horno durante 24 h a 100°C y se registra su peso seco. La densidad se calcula con la ecuación 7-10, de acuerdo a la norma ASTM C-830-00: *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum* [157].

$$\rho = \frac{\text{Masa seca}}{\text{Masa húmeda} - \text{Masa aparente}} * \rho_w \quad \text{7-10}$$

Donde ρ_w representa la densidad del agua (1 g/cm³).

7.7.2 Determinación de la absorción de agua

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 de agua entre 24 y 72 h, cuando el material está completamente saturado, se procede a secarse superficialmente, y por diferencias de masa se logra obtener el porcentaje de absorción con relación a la masa seca del material (NTC 237-2020, NTC 176-2010). Adicionalmente, la determinación del porcentaje de absorción de agua por las fibras utilizadas como refuerzo en el fibrocemento es importante en cuanto a la calidad del producto final, ya que si las fibras absorben demasiada agua, pueden debilitarse y perder sus propiedades de refuerzo. Si las fibras se hinchan o se deforman debido a la absorción de agua, esto puede llevar a cambios en las dimensiones del producto, también hacen que sean más vulnerable a la

intemperie, estos factores no son deseables en aplicaciones de materiales construcción que están expuestas a la intemperie. Finalmente, unas fibras con alta absorción de agua podrían tener una vida útil más corta debido a la degradación acelerada, lo que afecta su durabilidad a largo plazo. La absorción de agua de las fibras de celulosa se debe a la presencia de grupos hidroxilos (-OH) en su superficie [158].

De forma análoga a como se determinó la densidad, fue calculada la absorción de agua de las muestras de fibrocemento por medio de la ecuación 7-11 [157]. Este valor representa el cambio en la masa de un agregado debido al agua absorbida en los espacios porosos dentro de las partículas constituyentes en comparación con la condición seca.

$$\% \text{ absorción de agua} = \frac{\text{Masa húmeda} - \text{Masa seca}}{\text{Masa seca}} * 100 \% \quad 7-11$$

7.8 ENVEJECIMIENTO ACELERADO DE LAS MATRICES CEMENTICIAS MEDIANTE CICLOS DE CALOR/LLUVIA Y CO₂

El envejecimiento acelerado de los materiales a base de cemento es un parámetro importante para las empresas que trabajan con materiales para la construcción, ya que por medio de la evaluación del cambio de las propiedades del material, se puede estimar su tiempo de vida útil. Los ensayos de envejecimiento acelerado pueden definir la calidad del producto a lo largo de un tiempo determinado y es una herramienta útil para la garantía que ofrece el fabricante de este producto al consumidor final. La cámara de envejecimiento acelerado es un equipo que simula condiciones ambientales naturales a las cuales se encuentra expuesto el fibrocemento. Este equipo opera por medio de ciclos de condiciones de calor, saturación en agua y alimentación de dióxido de carbono (CO₂).

En la Figura 7-22a se muestra la cámara de envejecimiento acelerado perteneciente al laboratorio de Investigación, Calidad y Desarrollo de la empresa Toptec de Manizales. Esta cámara es un contenedor de 57x103x73 cm, diseñada siguiendo los parámetros establecidos

por Akers [159]. En la Figura 7-22b se muestra el interior de la cámara de envejecimiento donde son ubicadas las probetas. Al interior de la cámara se identifican diferentes zonas: la zona 1 corresponde a la ubicación de la resistencia, la cual se encargará de calentar el aire (proveniente de los ventiladores) hasta una temperatura de 60 °C. Este aire sale por el sistema de tuberías (identificadas con el número de 2) hasta la parte inferior de la cámara donde están ubicadas las muestras. Por medio del sistema de ventilación de la cámara, este mismo aire recirculará a través de todo el espacio interno en la cámara. El sistema de tuberías de ingreso y salida de agua se identifica en la zona 3 y en la zona 4, respectivamente. En la zona 5 se encuentra la termocupla, que se encarga de registrar la temperatura del aire recirculado al interior de la cámara. El sensor de dióxido de carbono se encuentra en la zona 6, el cual se encarga de medir la saturación de CO₂ en el equipo. Finalmente, en la zona 7 se encuentran los soportes donde se ubican las muestras. En la Figura 7-22c se muestra el sensor ultrasónico encargado de registrar el nivel del agua al interior de la cámara. Cuando la cámara está completamente llena, es decir se alcanza el nivel alto, el sensor registra ese nivel y pausa el ingreso de agua a la cámara y así evita que se llene en exceso y se desborde fuera del recipiente.

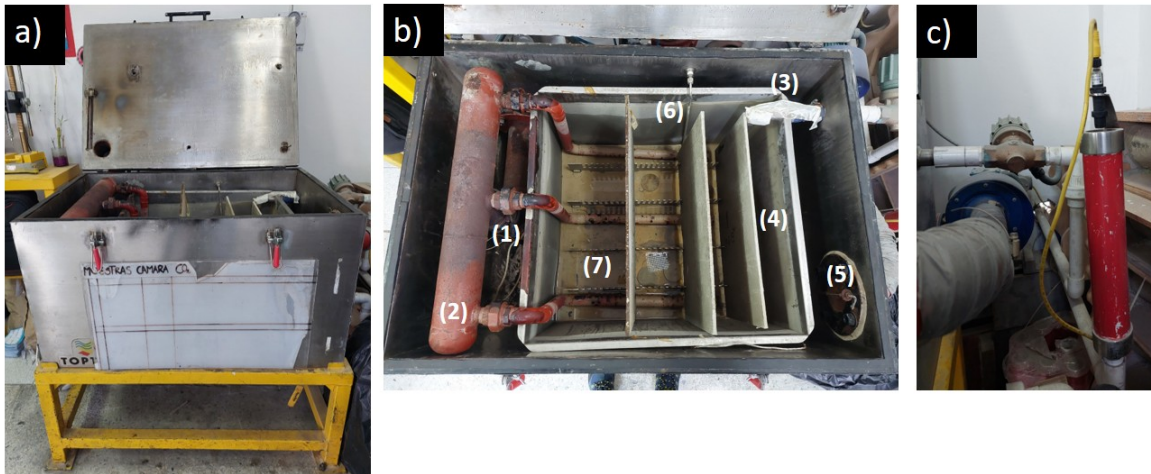


Figura 7-22: a) cámara de envejecimiento parte exterior, b) cámara de envejecimiento parte interior, c) sensor de nivel de agua. Fuente propia.

Las fibras de celulosa son sensibles al ataque alcalino generado en la matriz cementicia. Las investigaciones enfocadas en el uso de fibras de celulosa en compuestos a base de cemento sugieren que los mecanismos de envejecimiento pueden estar directamente relacionado con el tipo de matriz, la porosidad, el tipo de fibras y el método de envejecimiento utilizado [159].

Para el proceso de envejecimiento acelerado se siguió la metodología desarrollada por Akers [159]. Vale la pena anotar que dicho investigador suizo acompañó en el montaje y asesoría para la puesta en marcha de la cámara de envejecimiento del laboratorio de Investigación, Calidad y Desarrollo de la empresa Toptec SA. Con base en los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos se seleccionaron las muestras control (MC), la muestra adicionada con 5% de micropartículas de sílice (MS-5) y la muestra adicionada con 5% de nanopartículas de sílice (NS-5) para el proceso de envejecimiento. Las dimensiones de las probetas eran de 150x50x10 mm y cada ensayo se hizo por cuadruplicado. Inicialmente, se sumergieron las probetas en un recipiente de agua durante 24 h a temperatura y humedad ambiente como se muestra en la **Figura 7-23a**, de tal forma que quedaran completamente saturadas de agua antes del ensayo. Posteriormente, se introdujeron en la cámara climatizada (**Figura 7-23b**) y se procedió a los ensayos de envejecimiento aplicando los 10 parámetros que se describen en la Tabla 7-10.

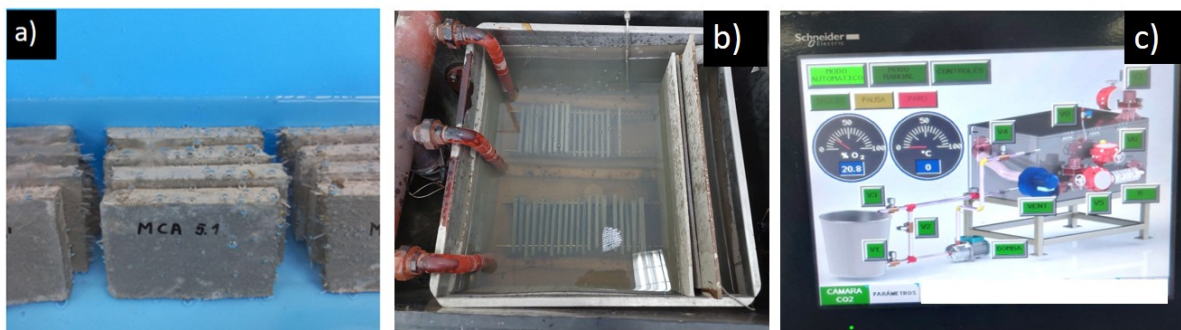


Figura 7-23: a) Probetas de fibrocemento sumergidas en agua para el proceso se envejecimiento acelerado, b) cámara de envejecimiento acelerado con las muestras a estudiar, c) descripción del sistema de control del equipo.

Tabla 7-10: Parámetros definidos durante el ciclo de envejecimiento acelerado

Paso	Descripción	Características del procedimiento
1	Adición de agua	Llenar completamente la cámara con agua proveniente de los tanques de almacenamiento. Para este proceso el sistema activa la válvula y la bomba para que impulse el agua hasta el tubo de entrada a la cámara.
2	Reposo en agua	Una vez la cámara se ha llenado completamente de agua, el sensor ultrasónico mostrado en la Figura 7-22c, detecta que el nivel del agua se encuentra en el punto más alto, e inmediatamente cierra el paso de agua a través de las válvulas. A partir de este momento, las muestras quedan en reposo en agua a temperatura ambiente durante 8 h.
3	Drenar agua	Después de finalizado el reposo en agua, se activan la válvula de salida de agua para drenar toda el agua del interior de la cámara.
4	Recirculación de aire caliente	Una vez se ha vaciado la cámara, el sensor de ultrasónico detecta que el nivel del agua se encuentra en su punto más bajo e inmediatamente enciende los ventiladores, la válvula y la resistencia para permitir el ingreso del aire e iniciar con el proceso de recirculación de aire caliente a una temperatura de 60 °C durante 1 h.
5	Enfriamiento a temperatura ambiente	Una vez se ha finalizado el tiempo del proceso de recirculación de aire caliente, se apagan los ventiladores, la válvula y la resistencia y se permite la salida del aire caliente a través de la válvula de escape, hasta que el sistema alcanza la temperatura ambiente.
6	Adición de CO ₂	Se activa el paso de CO ₂ hasta alcanzar un nivel de saturación por CO ₂ igual a 20,8%.
7	Reposo en CO ₂	Una vez el sensor registra un nivel de ambiente de saturación de CO ₂ al 20,8%, se procede a mantener constante este nivel de saturación durante 5 h a temperatura ambiente.
8	Expulsión de CO ₂	El sistema activa la válvula de salida y se expulsa todo el CO ₂ del interior de la cámara.
9	Recirculación de aire caliente	Se repite el paso 4, solamente que en este caso el tiempo de recirculación de aire caliente es de 9 h.
10	Enfriamiento a temperatura ambiente	Se apagan los ventiladores, la válvula y la resistencia y se expulsa el aire caliente a través de la válvula de salida, hasta que el sistema alcanza la temperatura ambiente.

Cada ciclo completo, dura aproximadamente 30 h. La cantidad de ciclos que se definieron fueron de 0, 15, 30 y 40 ciclos, una vez se han cumplido cada uno de los ciclos, las muestras **MC**, **MS-5** y **NS-5** son retiradas de la cámara y se procede a hacer los ensayos

mecánicos y físico-químico para determinar el módulo de rotura, el módulo de Young, la densidad y la absorción de agua de las muestras. De acuerdo a estos resultados se podrá llevar un registro del cambio de las propiedades del material en función de cada uno de los ciclos aplicados y del tamaño del aditivo utilizado. La experiencia mostró que cada 30 ciclos es el equivalente de 7 años de envejecimiento natural en Suiza [159].

8 RESULTADOS - ESTUDIOS FISICOQUÍMICOS DE LOS ADITIVOS USADOS COMO REFUERZO EN MATRICES CEMENTICIAS

Como se mencionó anteriormente, los aditivos empleados en este trabajo son microfibras de celulosa, micro y nanopartículas de sílice. Con esta investigación, se espera determinar el porcentaje de adición óptimo de micro o nanopartículas que maximicen las propiedades mecánicas de interés y la durabilidad de matrices cementicias reforzadas con microfibras de celulosa. En este capítulo se presentan los resultados que consisten en la obtención de los aditivos extraídos de la cascarilla de arroz:

8.1 RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS SOBRE LAS MICROFIBRAS DE CELULOSA

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización morfológica, térmica, vibracional, estructural de las microfibras de celulosa extraídas a partir de la cascarilla de arroz.

8.1.1 Pérdida de masa y rendimiento en la hidrólisis alcalina y el blanqueamiento de la cascarilla de arroz

▪ Tratamiento alcalino

El tratamiento alcalino con hidróxido de sodio se utilizó para remover componentes diferentes a la celulosa presentes en la cascarilla de arroz. Para este proceso se toman 5 g de cascarilla de arroz previamente lavada y se somete al tratamiento químico de hidrólisis alcalina en las condiciones específicas en la **Tabla 6-1**. En la **Tabla 8-11** se muestra el porcentaje de pérdida de masa después del tratamiento alcalino para cada uno de los experimentos. Los análisis se realizaron por cuadruplicado. Para calcular el porcentaje de pérdida de masa de cada uno de los experimentos planteados en la hidrólisis alcalina y el blanqueamiento se utilizó una balanza analítica PCE-ABE220 con una precisión de $\pm 0,0001\text{ g}$. Con la ecuación **8-12** se realizó este cálculo.

$$\% \text{ pérdida de masa} = \frac{M_o - M_f}{M_f} * 100\%$$

8-12

Donde M_o es la masa inicial de la muestra y M_f es la masa final obtenida después del proceso químico.

Tabla 8-11: Porcentajes de pérdidas de masa de cada experimento del tratamiento alcalino.

Experimento	Concentración NaOH (%m/v)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Pérdida de masa %
1	4	100	90	44,78 ± 1,66
2	4	80	90	42,80 ± 1,75
3	8	100	90	53,10 ± 2,05
4	8	80	90	43,95 ± 2,32
5	4	100	120	50,60 ± 1,47
6	4	80	120	46,35 ± 2,60
7	8	80	120	50,05 ± 2,59
8	8	100	120	54,30 ± 1,42

De acuerdo con estos resultados se observa que los porcentajes de masa eliminada se encuentran entre 40,60% y 56,40%. Donde el experimento que mayor cantidad de masa elimina es el número 8, cuyos tres factores (concentración, temperatura y tiempo de reacción) se encuentran en el nivel alto.

▪ Proceso de blanqueamiento

Después del tratamiento alcalino, se prepara una solución a base de hipoclorito de sodio y ácido acético para seguir removiendo la lignina y la hemicelulosa remanentes en la estructura de la cascarilla y así terminar de purificar la celulosa. Para este proceso se toman 5 g de la cascarilla de arroz hidrolizada obtenida en el paso anterior, y se somete al proceso de blanqueamiento en las condiciones específicas en la

. En la **Tabla 8-12** se muestra el porcentaje de pérdida de masa después del proceso de blanqueamiento para cada uno de los experimentos. Los experimentos se realizaron por cuadruplicado. De acuerdo a estos resultados se observa que los porcentajes de masa eliminada se encuentran entre 39,60% y 59,80%. Donde el experimento que mayor porcentaje de masa eliminado es el número 4, cuyos tres factores están en nivel alto.

Tabla 8-12: Porcentaje de pérdida de masa en el proceso de blanqueamiento para los 8 experimentos propuestos.

Experimento	Concentración	Temperatura	Tiempo	Pérdida de masa
-------------	---------------	-------------	--------	-----------------

	NaClO y CH ₃ COOH (%m/v)	(°C)	(min)	%
1	1,7	70	60	39,85 ± 1,20
2	2,3	70	60	54,55 ± 3,04
3	1,7	90	60	52,25 ± 2,65
4	2,3	90	60	59,80 ± 2,26
5	1,7	70	30	39,60 ± 3,31
6	2,3	70	30	48,50 ± 2,72
7	1,7	90	30	40,05 ± 3,38
8	2,3	90	30	50,05 ± 2,91

8.1.2 Análisis de los datos de pérdida de masa en el tratamiento alcalino y el proceso de blanqueamiento

El Análisis de Varianza (ANOVA) permitió evaluar el efecto de las condiciones del proceso (concentración de reactivos, tiempo y temperatura de reacción) de los procesos de hidrólisis alcalina y del proceso de blanqueamiento. Se estudió el efecto de los factores y niveles sobre la pérdida de masa (ecuación 8-12) en cada una de las reacciones químicas. El proceso químico es más eficiente cuando la pérdida de masa asociada a la remoción de lignina y hemicelulosa es más alta; en otras palabras, se obtiene una mayor pureza de las microfibras de celulosa. Los datos deben cumplir los tres supuestos de la ANOVA: independencia de datos, homocedasticidad y normalidad. Dicha verificación se encuentra en las **Figuras A-1 y A-2** en los **Anexos 1 y 2** para los tratamientos alcalino y proceso de blanqueamiento, respectivamente. En ambos casos, las gráficas muestran que los residuos se ajustan a una distribución de probabilidad normal, que los valores ajustados tienen una media de aproximadamente cero, que su varianza tiende a ser constante y que los datos se distribuyen aleatoriamente. Finalmente, se realizó la prueba de Shapiro-Wilks para corroborar más formalmente el supuesto de normalidad. Con una significancia estadística del 5%, la hipótesis nula de la prueba es que la distribución de los datos es normal, y la hipótesis alternativa es que no lo son. El valor de p para el tratamiento alcalino es de 0,30 y para el blanqueamiento es de 0,25. En ambos casos, se puede concluir que existe normalidad en los datos.

- **Análisis de los datos obtenidos de la pérdida de masa en el tratamiento alcalino de la cascarilla de arroz**

En la primera etapa se desarrolló un diseño factorial completo para hidrólisis alcalina con tres factores controlables, como se presentó en la Tabla 6-6 y los resultados de la pérdida de masa para cada una de las condiciones experimentales propuestas en este proceso químico se presentaron en la Tabla 8-11. Con el análisis ANOVA, se determinó el efecto de cada factor y su respectivo nivel sobre el porcentaje de pérdida de masa. El análisis estadístico arroja una ecuación inicial (ver Ecuación 1 en **Anexo 1**), con la cual se calculó el porcentaje de masa eliminada durante el tratamiento alcalino. Cabe destacar que en la ecuación inicial arrojada por el modelo aún no se depuran las variables estadísticamente menos significativas. Los factores en esta ecuación se codificaron como A, B y C y corresponden a la concentración de hidróxido de sodio, temperatura y tiempo, respectivamente, cuyos posibles valores son -1 (para el nivel bajo) y +1 (para el nivel alto). Los resultados de la ANOVA para el tratamiento alcalino se muestran en la **Tabla A-2 del Anexo 1**. Para este análisis se obtuvo un coeficiente de determinación R^2 igual a 80,38%.

Adicionalmente, la **Figura 8-24** muestra el gráfico de probabilidad normal de los efectos de los factores del tratamiento alcalino. Cuando un factor se aleja de cero, se considera estadísticamente significativo (en la **Figura 8-24** se representa con un cuadrado los factores significativos). Por otro lado, un factor puede tener un efecto positivo si la variable respuesta aumenta cuando pasa de un nivel bajo a un nivel alto, es decir que favorece a la eliminación de masa en el tratamiento alcalino. Sin embargo, el efecto es negativo cuando la respuesta disminuye mientras se hace la misma transición, es decir que no favorece a la eliminación de masa en el proceso químico. Adicionalmente, si el valor p de las variables analizadas es menor que 0,05, se considera estadísticamente significativa (ver **Tabla A-2** en el **Anexo 1**). Los resultados mostraron que los factores más significativos para en este análisis son, A: concentración de hidróxido de sodio, B: temperatura y C: tiempo de reacción, ya que se encuentran más alejados del origen en el gráfico de efectos estandarizados y su valor p es mucho menor que 0,05; adicionalmente, la interacción doble AB también se considera significativa.

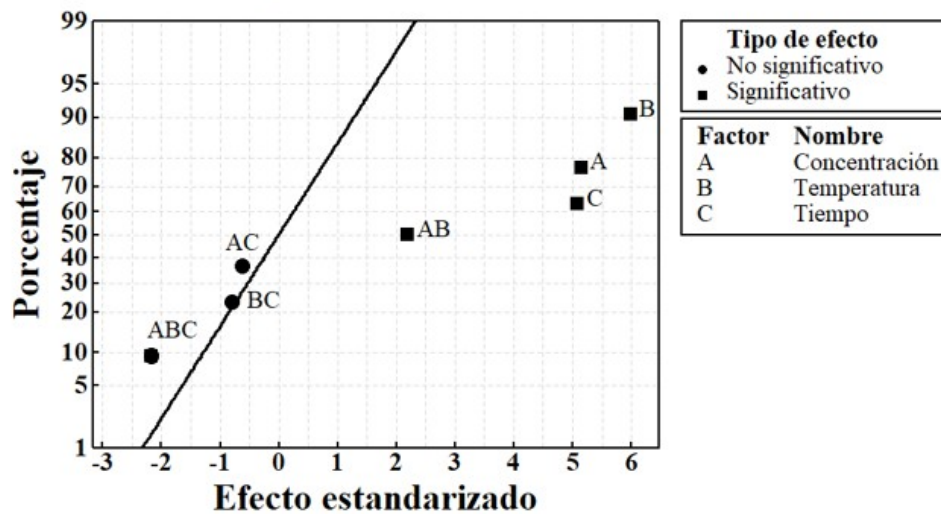


Figura 8-24: Gráfica para efectos estandarizados del tratamiento alcalino con un nivel de significancia de 0,05. Donde A: Concentración de hidróxido de sodio, B: Temperatura y C: Tiempo de reacción.

Los gráficos de los efectos principales para el tratamiento alcalino se encuentran en las Figura 8-25a, b y c. Un factor se considera significativo cuando la línea que une la variable de respuesta desde el nivel bajo hasta el nivel alto no es horizontal; es decir, presenta una determinada pendiente. Además, se puede determinar el orden de importancia de los factores, cuanto mayor es la pendiente de dicha recta, mayor es la influencia del factor sobre la variable de respuesta. De acuerdo con lo anterior, el factor más significativo en el tratamiento alcalino es temperatura (Figura 8-25b), ya que presenta un valor $p = 3,66 \times 10^{-6}$ como se mostró en la **Tabla A-2** del **Anexo 1**. Es posible que la temperatura favorezca la cinética de las reacciones químicas llevadas a cabo durante el tratamiento alcalino, es decir, estas reacciones pueden ocurrir más rápidamente a mayores temperaturas. Además, la lignina y la hemicelulosa son más solubles en soluciones alcalinas a temperaturas elevadas y se favorece la activación de los agentes químicos (NaOH) lo que puede facilitar su eliminación de estructura de la cascarilla de arroz. Adicionalmente, la energía cinética de las moléculas es mayor a altas temperaturas lo que favorece el rompimiento de los enlaces químicos presentes en la estructura de la lignina y la hemicelulosa, lo que facilita su disgregación y eliminación [160]. Como se mencionó anteriormente, de nuevo se corrobora

que el porcentaje de pérdida de masa se maximiza cuando los tres factores se encuentran en un nivel alto, en este caso, una concentración de hidróxido de sodio al 8%, un tiempo de 120 min y una temperatura de 100 °C, los cuales corresponden a las condiciones del experimento 8 (ver **Tabla 8.1**).

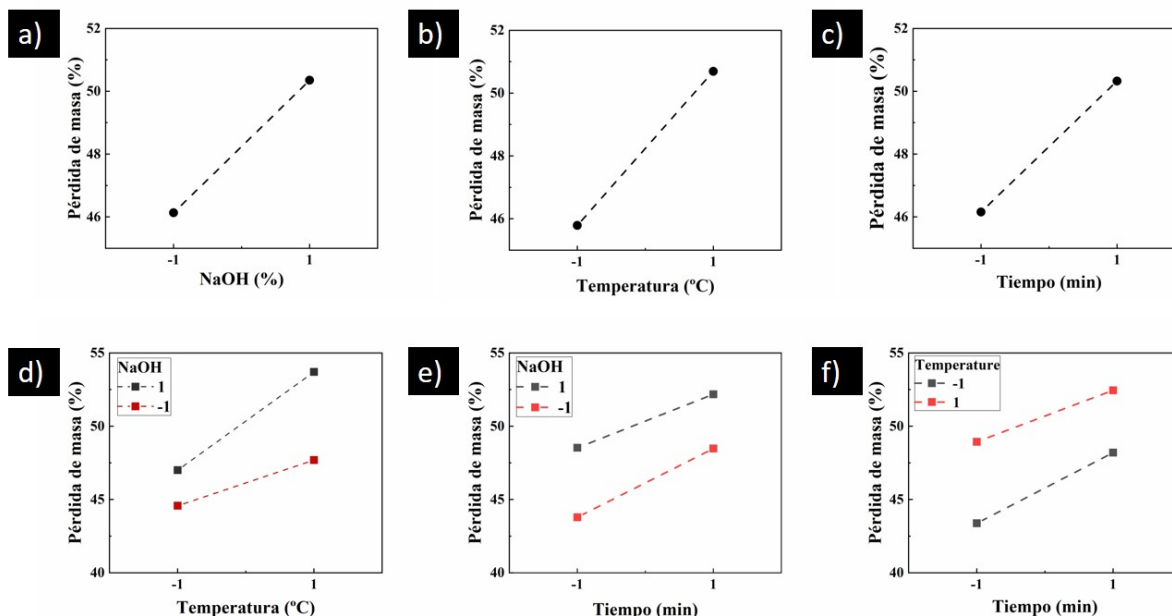


Figura 8-25: Efectos principales para el porcentaje de pérdida de masa del tratamiento alcalino: a) Concentración de hidróxido de sodio, b) Temperatura y c) Tiempo; y gráficos de doble interacción: d) Temperatura - Concentración de Hidróxido de Sodio, e) Tiempo - Concentración de Hidróxido de Sodio y f) Tiempo - Temperatura. En valores codificados.

En las **Figura 8-25d, e y f**, se presentan las gráficas de interacciones dobles de los factores del tratamiento alcalino. La interacción doble es significativa si las líneas se acercan entre sí o se interceptan en algún punto, como es el caso de la interacción doble entre la concentración de hidróxido de aluminio y la temperatura como se muestra en la **Figura 8-25d**), cuyo valor $p=0,04$ (ver **Tabla A-2 del Anexo 1**), esto indica que dicha interacción también es significativa. Por otro lado, la interacción doble no es significativa si las líneas representadas en el gráfico tienden a ser paralelas (ver **Figura 8-25 e y f**). Las interacciones dobles entre la concentración del hidróxido de sodio y el tiempo de reacción (p -valor de 0,53) y entre la temperatura y el tiempo de reacción (p -valor de 0,43) no son significativas en este modelo. Con el fin de depurar la ecuación que modela la pérdida de masa en

función de las variables del proceso, se eliminaron aquellos factores y las respectivas interacciones que no contribuían significativamente al modelo estadístico, es decir se eliminaron AC, BC y ABC. La Ecuación 8-13 incluye solamente tanto los factores como las interacciones significativas en el tratamiento alcalino.

$$\% \text{ pérdida de masa} = 48,241 + 2,109A + 2,453B + 2,084C + 0,897*AB \quad \mathbf{8-13}$$

Para este caso el coeficiente de determinación fue de 82,5%. Para evaluar la exactitud de la Ecuación 8-13 en estimar la pérdida de masa durante el tratamiento alcalino en función de los diferentes valores que toman los factores del experimento, se reemplazaron dichos factores como -1 y 1. Posteriormente, estos valores fueron comparados con los calculados experimentalmente. En el **Anexo 1** en la **Tabla A-3** se presenta la comparación de los valores calculados teóricamente con los experimentales. El error relativo en este análisis no superó el 1.38%, lo que indica una buena confiabilidad del modelo matemático calculado.

En general, los gráficos de contorno o superficies de respuesta suelen ser muy apropiados para los procesos de optimización, ya que permiten estudiar el comportamiento de la interacción de los factores y su efecto sobre la variable respuesta y, de esta forma identificar su importancia en el modelo, así como para encontrar aquellas condiciones donde se maximiza la variable de respuesta [52]. La Figura 8-26 Error: Reference source not found muestra los gráficos de contorno del porcentaje de pérdida de masa en función de los factores de tratamiento alcalino. En el caso de la **Figura 8-26a**, se analizó la interacción entre la concentración de NaOH y la temperatura, manteniendo el valor del tiempo en el nivel alto (120 min). En la **Figura 8-26b**, se analizó la interacción entre la concentración de NaOH y el tiempo, manteniendo el valor de la temperatura en el nivel alto (100 °C). En la **Figura 8-26c**, se analizó la interacción entre el tiempo y la temperatura, manteniendo el valor de la concentración de NaOH en el nivel alto (8 %). El porcentaje de pérdida de masa se maximiza (color rojo en la gráfica) cuando cada uno de los factores se está acercando a su valor en nivel alto, es decir, cuando la concentración de hidróxido de sodio tiende al 8%, el tiempo a 120 min y la temperatura a 100 °C. Sin embargo, es importante destacar que los valores máximos de eliminación de masa se empiezan a lograr cuando la concentración de

NaOH es mayor al 7,2%, el tiempo es mayor a 108 min y la temperatura es mayor a 96°C, esto indica que no es necesario llevar dichos parámetros hasta su valor máximo (nivel alto), ya que a partir de estas condiciones se maximiza la variable de respuesta del experimento.

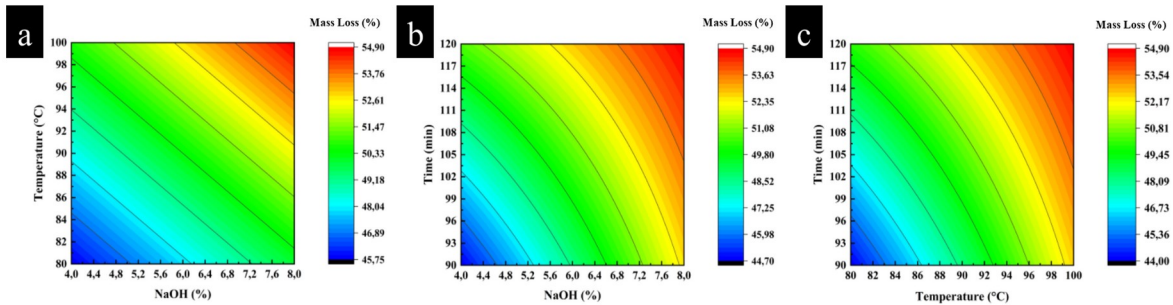


Figura 8-26: Grafica de contorno del porcentaje de pérdida de masa del tratamiento alcalino en función de a) Concentración y Temperatura, b) Tiempo y Concentración, y c) Tiempo y Temperatura.

- **Análisis de los datos obtenidos de la pérdida de masa en el proceso de blanqueamiento de la cascarilla de arroz hidrolizada**

También se realizó ANOVA para evaluar el efecto de las variables en el proceso de blanqueamiento. En la **Ecuación 2** del **Anexo 2** se presenta el modelo matemático utilizado para calcular la pérdida de masa en el proceso de blanqueamiento en función de todas las variables analizadas. En este análisis las tres variables fueron, A: Concentración de hipoclorito de sodio, B: temperatura y C: tiempo de reacción. Dichas variables pueden tomar los niveles de -1 (para el nivel bajo) y +1 (para el nivel alto). Adicionalmente, los resultados del ANOVA para el blanqueamiento se presentan en la **Tabla A-5** del **Anexo 2**. Para este análisis, el coeficiente de correlación fue de 89,84%. Los datos de la pérdida de masa en el blanqueamiento cumplieron los tres supuestos de la ANOVA, como se muestra en la **Figura A-2** del **Anexo 2**.

La **Figura 8-27** muestra el gráfico de probabilidad normal de los efectos de los factores del tratamiento alcalino. Los resultados mostraron que los factores más significativos en este análisis son, A: concentración de hipoclorito de sodio, B: temperatura y C: tiempo de reacción, ya que se encuentran más alejados del origen en el gráfico de efectos estandarizados (ver **Figura 8-27**) y su valor p es mucho menor que 0,05 (**Tabla A-5** del **Anexo 2**); adicionalmente, la interacción doble BC también es significativa. Para este

proceso químico, la variable más significativa es la concentración de hipoclorito de sodio, cuando este reactivo se añade a la solución que contiene la cascarilla de arroz hidrolizada, se produce una reacción de oxidación que descompone la lignina y la hemicelulosa en productos más solubles en agua y fácilmente removibles. Su concentración determina la cantidad de agente oxidante presente en la solución y, por lo tanto, afecta la velocidad y la eficiencia de la reacción de blanqueamiento. Si su concentración es demasiado baja, la reacción de blanqueamiento será lenta y no se eliminarán adecuadamente estos compuestos orgánicos. Por otro lado, si la concentración es demasiado alta, el pH de la solución es muy alcalino lo que puede provocar la degradación de la celulosa, lo que reduce su calidad y resistencia. Es por esta razón que se agregó ácido acético a la solución para controlar el pH y neutralizar los efectos alcalinos generados durante la reacción y así evitar la descomposición de la celulosa. Además de su función neutralizante, el ácido acético también puede actuar como estabilizador del hipoclorito de sodio. Ayuda a prevenir la degradación del hipoclorito de sodio y a mantener su efectividad durante la reacción de blanqueamiento. Además de la concentración de hipoclorito de sodio, el tiempo y la temperatura de reacción también son variables importantes en el proceso de blanqueamiento. El tiempo de reacción permite que la oxidación actúe sobre la lignina y la hemicelulosa, mientras que la temperatura afecta la velocidad de la reacción química [13].

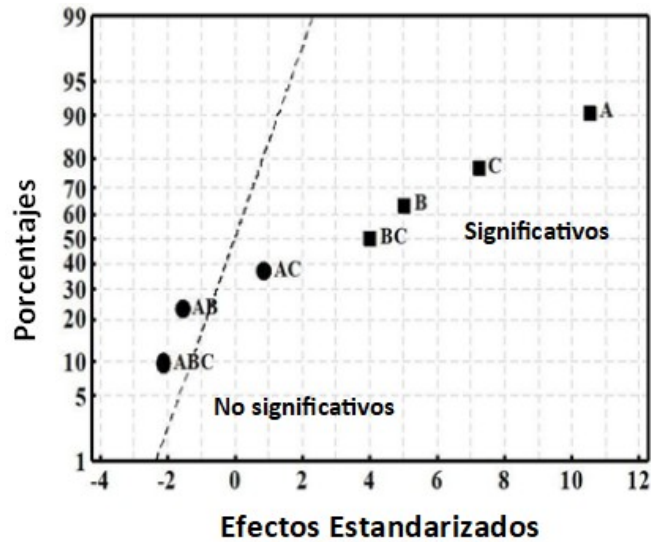


Figura 8-27: Gráfica de Probabilidad Normal de Efectos Estandarizados para el proceso de blanqueamiento ($\alpha=0.05$), donde A: Concentración de Hipoclorito de Sodio, B: Temperatura y C: Tiempo.

Los gráficos de los efectos principales para el proceso de blanqueamiento se presentan en las Figura 8-28a, b y c. Con base en estos resultados, también se puede determinar el orden de importancia de estos factores. Como se mencionó anteriormente, el factor más significativo en el proceso de blanqueamiento es la concentración de NaClO (Figura 8-28a), el cual es el que mayor pendiente presenta. Adicionalmente, se puede observar que el porcentaje de pérdida de masa se maximiza cuando los factores se encuentran en sus niveles más altos; en este caso, una concentración de hipoclorito de sodio 2,3%, tiempo de 60 min y una temperatura de 90 °C. Estas condiciones experimentales corresponden al experimento 4, cuya pérdida de masa era de $59,80 \pm 2,26\%$. Las **Figura 8-28 d, e y f** presentan los gráficos de interacción doble para el porcentaje de pérdida de masa en el blanqueamiento. En ellos se puede observar que la interacción entre el tiempo y temperatura de reacción (**Figura 8-28f**) es significativa, debido a que la variable respuesta presenta cambios dinámicos cuando los dos factores se encuentran en sus diferentes niveles y estas dos curvas casi que se interceptan cuando se encuentran en un nivel bajo. Esta interacción doble presentó un valor $p = 5.74 \times 10^{-4}$ que se puede verificar en la **Tabla A-5** del **Anexo 3**.

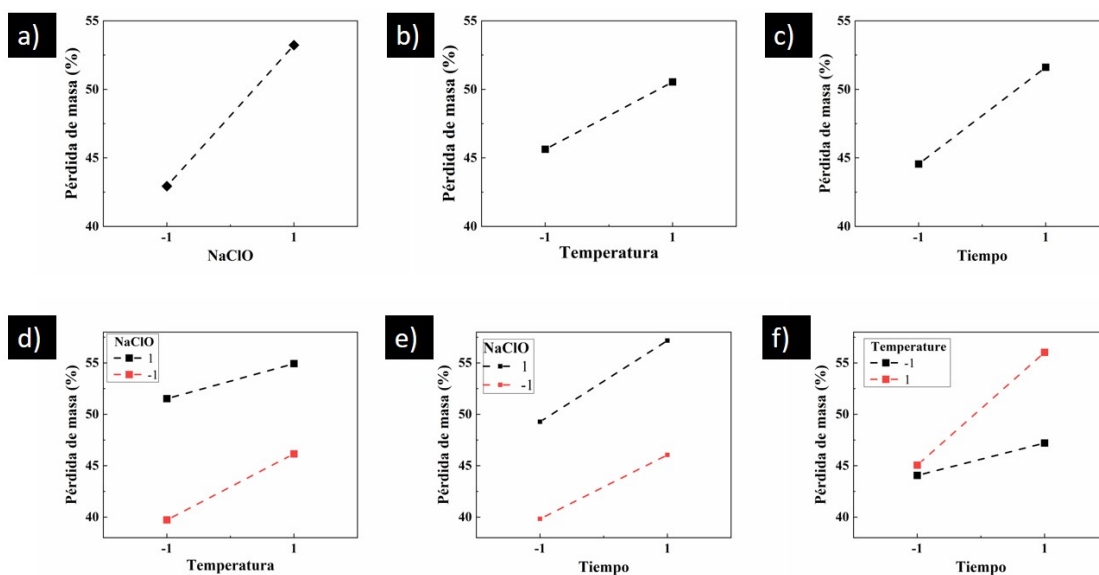


Figura 8-28: Gráfica de efectos principales para el porcentaje de pérdida de masa del blanqueo para a) Concentración de hipoclorito de sodio, b) Temperatura y c) Tiempo; y Gráfica de Interacción para el Porcentaje de Pérdida de Masa del Blanqueo d) Temperatura - Concentración de Hipoclorito de Sodio, e) Tiempo - Concentración de Hipoclorito de Sodio y f) Tiempo - Temperatura. En valores codificados.

Con el fin de depurar la ecuación que modela la pérdida de masa en función de las variables del proceso de blanqueamiento, se eliminan los factores e interacciones dobles y triples que no contribuyen significativamente a este modelo. En este sentido, se eliminan AB, AC y ABC. Así, la Ecuación 8-14 solamente incluye los factores y las interacciones significativas en el tratamiento químico.

$$\% \text{ pérdida de masa} = 48,081 + 5,144A + 2,456B + 3,531C + 1,956BC \quad \mathbf{8-14}$$

En este caso el valor del coeficiente de determinación fue del 89,84%. Para evaluar la exactitud de la Ecuación 8-14 para predecir la pérdida de masa durante el proceso de blanqueamiento en función de los valores que toman los factores del experimento, se reemplazaron dichas variables como -1 y 1. Posteriormente, estos valores fueron comparados con los calculados experimentalmente. En el Anexo 2 en la Tabla A-6 se realiza la comparación de los valores calculados teóricamente con los experimentales. El error relativo en este análisis no superó el 2.95%, lo que indica una aceptable confiabilidad del modelo calculado.

La Figura 8-29 muestra los gráficos de contorno del porcentaje de pérdida de masa en función de los factores de blanqueamiento. En el caso de la Figura 8-29a, se analizó la interacción entre la concentración de NaClO y la temperatura, manteniendo el valor del tiempo en el nivel alto (60 min). En la Figura 8-29b, se analizó la interacción entre la concentración de NaClO y el tiempo, manteniendo el valor de la temperatura en el nivel alto (90 °C). En la Figura 8-29c, se analizó la interacción entre el tiempo y la temperatura, manteniendo el valor de la concentración de NaClO en el nivel alto (2,3 %). Como se reportó previamente, el porcentaje de pérdida de masa se maximiza (color rojo en la gráfica) cuando cada uno de los factores se está acercando a su nivel alto, es decir, cuando la concentración de hipoclorito de sodio tiende a 2,3%, el tiempo a 60 min y la temperatura a 90 °C. Cabe destacar que los valores máximos de eliminación de masa se empiezan a lograr cuando la concentración de NaClO es mayor al 2,2%, el tiempo es mayor a 55 min y la temperatura es mayor a 83 °C, esto indica que no es necesario llevar dichos parámetros hasta su valor máximo (nivel alto), del mismo modo como ocurrió con el tratamiento alcalino.

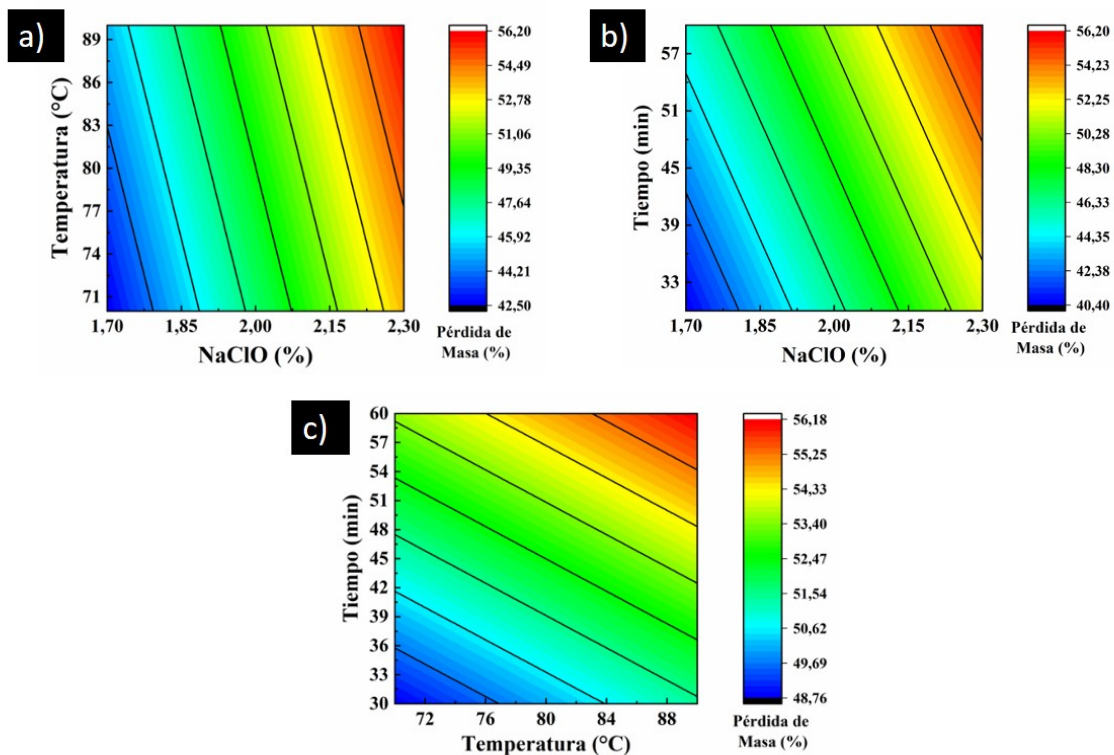


Figura 8-29: Gráficas de contorno del porcentaje de pérdida de masa en el proceso de blanqueamiento en función de a) concentración y temperatura, b) tiempo y concentración, c) tiempo temperatura.

8.1.3 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)

La técnica UV-VIS se utilizó para determinar la presencia de la lignina en la solución obtenida después de la hidrólisis alcalina y, de esta forma correlacionar estos resultados con la eficiencia de los diferentes procesos experimentales en la remoción de material no celulósico. Para este análisis, se utilizó una solución control a base de hidróxido de sodio al 4% y la solución residual del tratamiento alcalino, como se muestra en la Figura 8-30. Ambas soluciones se disponen en el portamuestras de cuarzo y pasan al espectrofotómetro para medir su absorbancia en longitudes de onda que van desde 190 nm hasta 500 nm. Dado que la solución de hidróxido de sodio presentaba una alta concentración (4 u 8%), se redujo la concentración de dicha solución aplicando un factor de dilución de 1:10 (solución: agua).



Figura 8-30: Solución control y solución residual obtenida de la hidrólisis alcalina. Fuente propia

En la Figura 8-31a se presentan los espectros de absorbancia UV-VIS para cada uno de los experimentos mostrados en la Tabla 8-11. En la Figura 8-31b se presenta la relación entre el porcentaje de masa eliminada en la hidrólisis alcalina y la absorbancia por UV-VIS. Adicionalmente, para identificar claramente las bandas de absorción obtenidas en el análisis por UV-VIS, se realizó la deconvolución de las gráficas utilizando una función Gaussiana. Los resultados se presentan en el **Anexo 2**, donde el primer pico obtenido de la

deconvolución se utiliza para cuantificar el nivel de absorbancia en la solución obtenida del tratamiento alcalino.

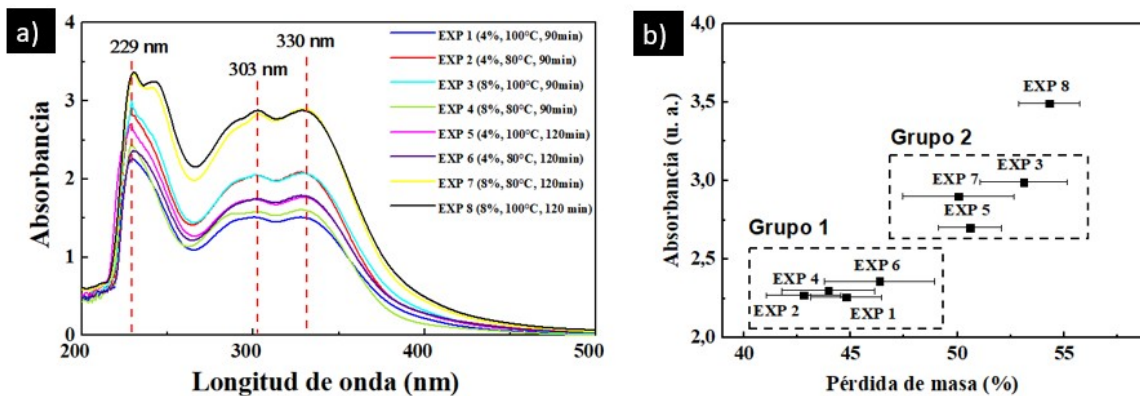


Figura 8-31: a) Espectro UV-VIS de cada uno de las condiciones experimentales del tratamiento alcalino y b) Relación de la masa eliminada durante el tratamiento alcalino vs absorbancia medida por UV-VIS.

La lignina absorbe la luz ultravioleta alrededor de 220-350 nm. La primera señal con un pico máximo en 229 nm, está relacionada a los grupos fenólicos no conjugados y a la presencia de grupos hidroxilo libres y a base de éter [161]. Mientras que la señal en torno a los 320 nm se atribuye a grupos fenólicos no conjugados como alcohol sinapílico, alcohol coniferílico y alcohol p-cumarílico. Adicionalmente, se observó otro pequeño pico entre 300-310 nm que corresponde a grupos carbonilos presentes en la solución [162]. Estos resultados confirman que el tratamiento alcalino elimina componentes no celulósicos. Los resultados obtenidos de todas las muestras analizadas muestran un patrón muy similar de absorbancia, pero con variaciones en la intensidad de los picos. Según la ley de *Beer-Lambert* existe una relación entre la absorción de la luz y la concentración de un material en una solución, la distancia atravesada y el coeficiente de extinción [161]. Esto implica que las muestras con una mayor absorbancia, experimento 7 (8%, 80°C y 120 min) y experimento 8 (8%, 100°C y 120 min), son las que mayor contenido de lignina tenían presente en la solución residual del tratamiento alcalino. Por consiguiente, estas condiciones experimentales fueron las más efectivas en la remoción de la lignina presente en la cascarilla de arroz.

Finalmente, en la Figura 8-31b se compara el porcentaje de masa eliminada y la absorbancia obtenida en una longitud de onda de 229 nm del análisis de UV-VIS. Se identifica que los experimentos 1, 2, 4 y 6 son los que presentan menor absorbancia y menor porcentaje de pérdida de masa, lo que sugiere que no son tan efectivos en la remoción de componentes como la lignina y la hemicelulosa presentes en la cascarilla hidrolizada. Estas condiciones experimentales presentan al menos 2 de sus niveles (concentración, temperatura o tiempo) en un nivel bajo. Por otro lado, los experimentos 3, 5 y 7, presentan un valor intermedio de absorbancia y de pérdida de masa, lo que indica que son buenos candidatos para tener en cuenta en la síntesis de microfibras de celulosa. Estas condiciones experimentales presentan al menos 2 de sus niveles (concentración, temperatura o tiempo) en un nivel alto. Por último, el experimento 8 presenta todos sus niveles en un valor alto (8% de NaOH, 100 °C y 120 min), el cual presenta la máxima absorbancia y el mayor porcentaje de eliminación de masa ($54,30 \pm 1,42\%$), es decir, bajo estas condiciones experimentales se da la mayor remoción de lignina y hemicelulosa de la cascarilla de arroz; indicando así, que estas son las condiciones más óptimas para el tratamiento alcalino.

8.1.4 Morfología de la cascarilla de arroz por SEM

El análisis visual macroscópico de la Figura 8-32 muestra los cambios que se producen en la cascarilla de arroz, la cascarilla hidrolizada y las microfibras de celulosa una vez son implementado los lavados anteriormente descritos. Inicialmente, la cascarilla cruda tiene una coloración marrón, sin embargo, después del tratamiento alcalino, su color se torna anaranjado y, una vez se implementa el blanqueamiento con el primer lavado, las muestras se vuelven totalmente blancas. Con el segundo lavado, las microfibras de celulosa se vuelven más finas. Estos cambios en el color se deben a la remoción de compuestos no celulósicos y otras impurezas tales como la lignina, la hemicelulosa, pectinas, ceras, como resultados de los tratamientos químicos [135]. El color blanco observado en las Figura 8-32 (c, d) indica que el producto final está compuesto de un alto contenido de celulosa.



Figura 8-32: Imágenes de la Cascarilla de arroz *a)* Cruda, *b)* Hidrolizada; y Celulosa *c)* Primer Lavado y *d)* Segundo Lavado.

El efecto de los diferentes tratamientos químicos con el hidróxido de sodio en el tratamiento alcalino e hipoclorito de sodio en el blanqueamiento se evaluó comparando la cascarilla de arroz cruda, la cascarilla hidrolizada y la cascarilla blanqueada. En la Figura 8-33 se presentan las micrografías SEM tomadas de la cascarilla de arroz cruda, la cascarilla de arroz hidrolizada y las microfibras de celulosa. En la Figura 8-33a se logra evidenciar la disposición inicial de los componentes en la superficie de la cascarilla de arroz cruda. En esta imagen, se observa que la cascarilla cuenta con una alta organización y homogeneidad debido a que su superficie se asemeja a láminas lisas unidireccionales. Los componentes no celulósicos se extienden por toda la superficie y su función es proporcionar una capa protectora y mantener la estructura [163]. La hemicelulosa y lignina forman una matriz donde almacenan la celulosa, dicha estructura, por lo general, cuenta con espacios celulares los cuales se cubren con materiales como pectina, sílice y ceras. Además, en los extremos se tienden a formar aglomerados globulares [164]. Las protuberancias en forma de cristales

de sílice cubrían casi toda la superficie de las fibras de la cascarilla de arroz formando crestas y surcos lineales, lo que hacía que la superficie tuviera una textura rígida. La sílice, se encarga de darle una estructura rugosa a la cascarilla del arroz y, por esta razón, se localiza en las áreas más superficiales en forma de cristales [165].

En la Figura 8-33b se observa la morfología la cascarilla de arroz hidrolizada, la cual posee una superficie irregular, esto debido en gran parte a la pérdida de componentes no celulósicos, en especial hemicelulosa, pectinas y ceras y, en menor cantidad lignina, por efecto del tratamiento con hidróxido de sodio. La lámina inicial de la cascarilla de arroz presentaba un aspecto uniforme, sin embargo, después de la hidrólisis ahora la estructura tiene un aspecto mucho más rugoso, poroso e hinchado; además está constituida por estructuras cilíndricas altamente cohesionadas, lo cual se debe a la capacidad aglutinante de la lignina no removida [166]. En cuanto a la hemicelulosa, se encarga de proporcionar rigidez, resistencia y adherencia en la estructura de la cascarilla, conforme se va eliminando de la estructura de la cascarilla, se observa como el material va perdiendo su rigidez y cohesión en su superficie. Por otra parte, en dicha estructura se identifican hendiduras similares que puedan estar relacionadas a la eliminación de los cristales de sílice, tal como lo reportó Saadiah y colaboradores [165], lo cual sugiere que este tratamiento es capaz de remover la sílice presente en la cascarilla de arroz.

Finalmente, en la Figura 8-33c se presentan las microfibras de celulosa obtenidas después del tratamiento de blanqueamiento, las cuales presentan una forma cilíndrica y una textura parecida a la del algodón. Durante este tratamiento químico, los haces se separan en fibras de diferente diámetro entre 4 y 12 μm (Ver figura Figura 8-34) lo cual implica que un gran porcentaje de material no celulósico fue removido y que el blanqueamiento es efectivo [167]. Diámetros similares de la celulosa obtenida también fueron reportados por Johar y colaboradores [135]. Los anteriores cambios morfológicos se deben a que el hipoclorito de sodio, por acción oxidativa, es capaz de romper los anillos aromáticos de la lignina y sus respectivos residuos. Este último resultado, se alinea con el estudio reportado por Saadiah y colaboradores [165], los cuales reportaron que el tratamiento con hipoclorito de sodio aumenta el área superficial, permitiendo así una mejor acción de los agentes blanqueadores debido a que las microfibras quedan más expuestas.

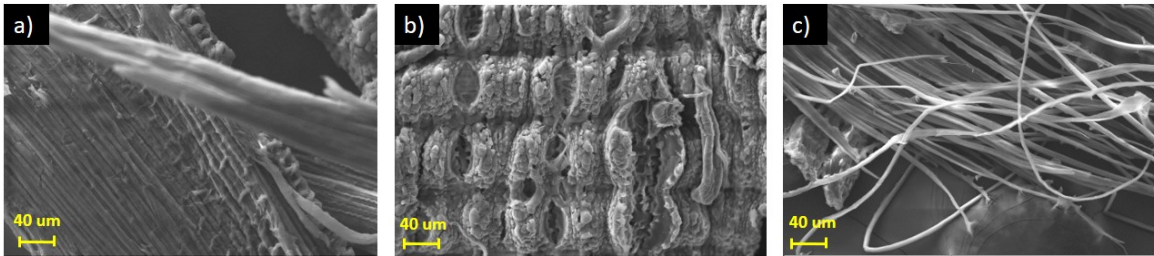


Figura 8-33: Imágenes SEM para *a)* cascarilla de arroz cruda, *b)* cascarilla de arroz hidrolizada y *c)* microfibras de celulosa.

Como se demostró anteriormente, la acción del hipoclorito de sodio y el ácido acético continúa con la deslignificación de la cascarilla. Después de este tratamiento se obtienen microfibras de celulosa en forma cilíndrica y de diferentes diámetros. Utilizando diferentes micrografías SEM, como la mostrada en la Figura 8-33c, se midió el diámetro de las microfibras de celulosa, el respectivo histograma se muestra en la **Figura 8-34**. Como se puede observar, los datos se ajustan a una distribución de probabilidad LogNormal con un valor de R-cuadrado igual a 0,95, donde el diámetro medio es $7,42 \pm 0,12 \mu\text{m}$.

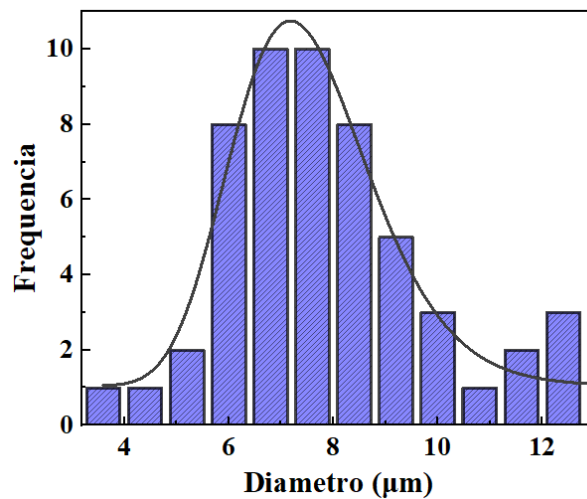


Figura 8-34: Histograma del diámetro de las microfibras de celulosa, con la distribución de probabilidad LogNormal. Fuente propia

Con el fin de evaluar la eficiencia de las condiciones experimentales del tratamiento alcalino en el proceso de deslignificación de la cascarilla de arroz se compararon las

condiciones experimentales con menor y mayor rendimiento en la eliminación de masa. En las Figura 8-35 **a y b** se presentan las micrografías de la cascarilla hidrolizada bajo las condiciones del *Experimento 4* (ver **Tabla 8-11**). En la Figura 8-35 **c y d** se presentan aquellas del *Experimento 8*. Como se presentó en los resultados de la **Tabla 8-11**, el *Experimento 4* fue donde se eliminó la menor cantidad de masa durante la hidrólisis alcalina. En este experimento dos de sus factores (temperatura en 80 °C y tiempo en 120 min) se encontraban en nivel bajo y la masa eliminada fue $43,95 \pm 2,32\%$. Mientras que el *Experimento 8*, cuyos tres factores se encontraban en nivel alto, corresponde a las condiciones más favorables para promover la eliminación de otros componentes presentes en la biomasa, la masa eliminada en este caso fue $54,30 \pm 1,92\%$. Es claro que la estructura de la cascarilla hidrolizada de la Figura 8-35**ab** es mucho menos porosa, más uniforme y lisa que la estructura presentada en la Figura 8-35**cd**. Mientras que la muestra hidrolizada bajo las condiciones del *Experimento 8* presenta mayor porosidad y mayor nivel de destrucción en su estructura; esto indica que, bajo las condiciones de este tratamiento alcalino ha removido mayor cantidad de ceras, pectinas y grasas presentes en la superficie, así como sílice, hemicelulosa y lignina.

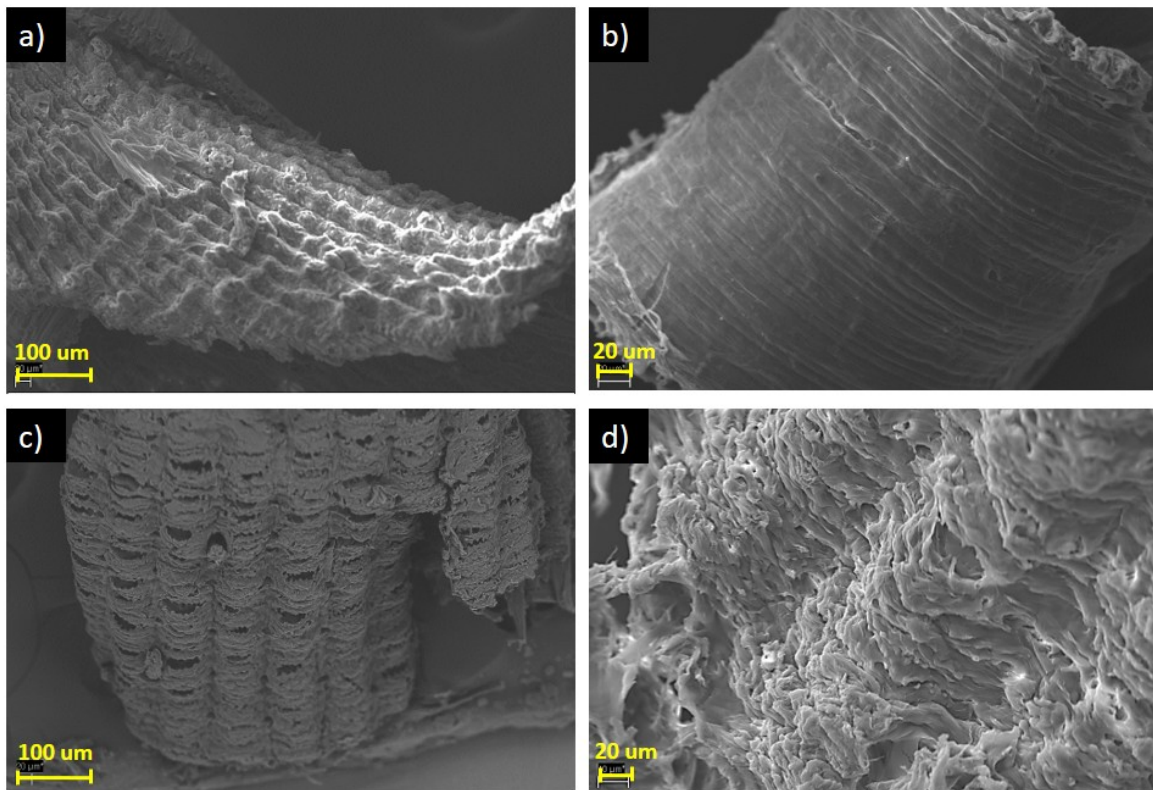


Figura 8-35: Morfología de la cascarilla de arroz hidrolizada, a y b) Experimento 4, c y d) Experimento 8.

Del mismo modo, se evaluó la eficiencia de diferentes condiciones experimentales en el proceso de blanqueamiento. En este sentido se comparó la morfología de la cascarilla blanqueada con un solo proceso de lavado obtenida de las condiciones experimentales con menor y mayor rendimiento. En la Figura 8-36 **a y b** se presentan las micrografías obtenidas de las muestras sometidas a las condiciones del *Experimento 4* y *5* respectivamente (ver condiciones experimentales en la Tabla 8-12). Como ya se reportó previamente, el *Experimento 4* fue el más eficiente en la eliminación de masa durante el blanqueamiento. En dicho experimento los tres factores se encontraban en nivel alto y la masa eliminada fue $59,80 \pm 2,26\%$. Mientras que el *Experimento 5* corresponde a las condiciones menos eficientes para promover la eliminación de otros componentes presentes en la celulosa, en este caso la masa eliminada fue $39,60 \pm 3,31\%$.

La muestra de la Figura 8-36**a** presenta un mayor grado de desfibrilación y se observan algunas fibras de celulosa en la estructura. Utilizando diferentes micrografías SEM, como

la mostrada en la Figura 8-36a, se midió el diámetro de las microfibras de celulosa y el respectivo histograma se muestra en la Figura 8-36c. Como se puede observar, los datos se ajustan a una distribución de probabilidad LogNormal con un valor de R-cuadrado igual a 0,991, donde el diámetro medio es $8,53 \pm 0,11 \mu\text{m}$, el cual es mayor que el diámetro medido de las microfibras de celulosa mostradas en la Figura 8-33c, esto indica que todavía se requiere hacer otro proceso de blanqueamiento para promover una adecuada extracción de la celulosa. Por otro lado, la muestra de la Figura 8-36b presenta una estructura más compacta, esto indica que las condiciones de este tratamiento químico no han favorecido por completo la eliminación de lignina y hemicelulosa presentes en la estructura, bajo estas condiciones aún no se detecta la aparición de las fibras de celulosa.

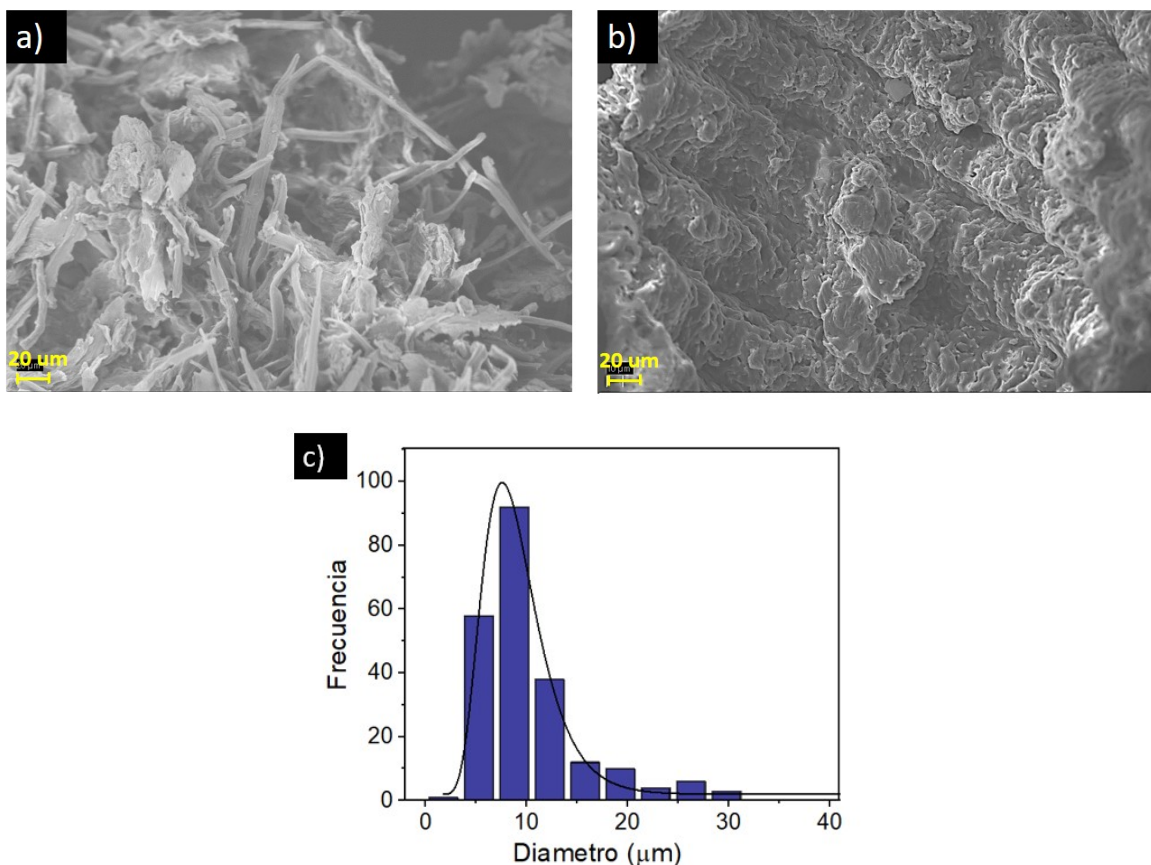


Figura 8-36: Micrografías de las muestras de celulosa blanqueada obtenidas en el primer lavado, a) Experimento 4, b) Experimento 5 y c) distribución de tamaño del diámetro de la celulosa blanqueada del experimento 4.

8.1.5 Propiedades térmicas de la cascarilla de arroz por análisis termogravimétrico (TGA)

Para evaluar la estabilidad térmica de la cascarilla de arroz cruda e hidrolizada, y de las microfibras de celulosa se realizaron análisis termogravimétricos. Este estudio se llevó a cabo en una atmósfera de N₂ y se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 700°C. En la Figura 8-37 se muestran los termogramas de las muestras bajo estudio, en los cuales la curva azul indica la pérdida de masa en función de la temperatura, y la curva roja corresponde a la derivada (DTGA) con la cual se evidencian los eventos característicos asociados a la degradación térmica del material.

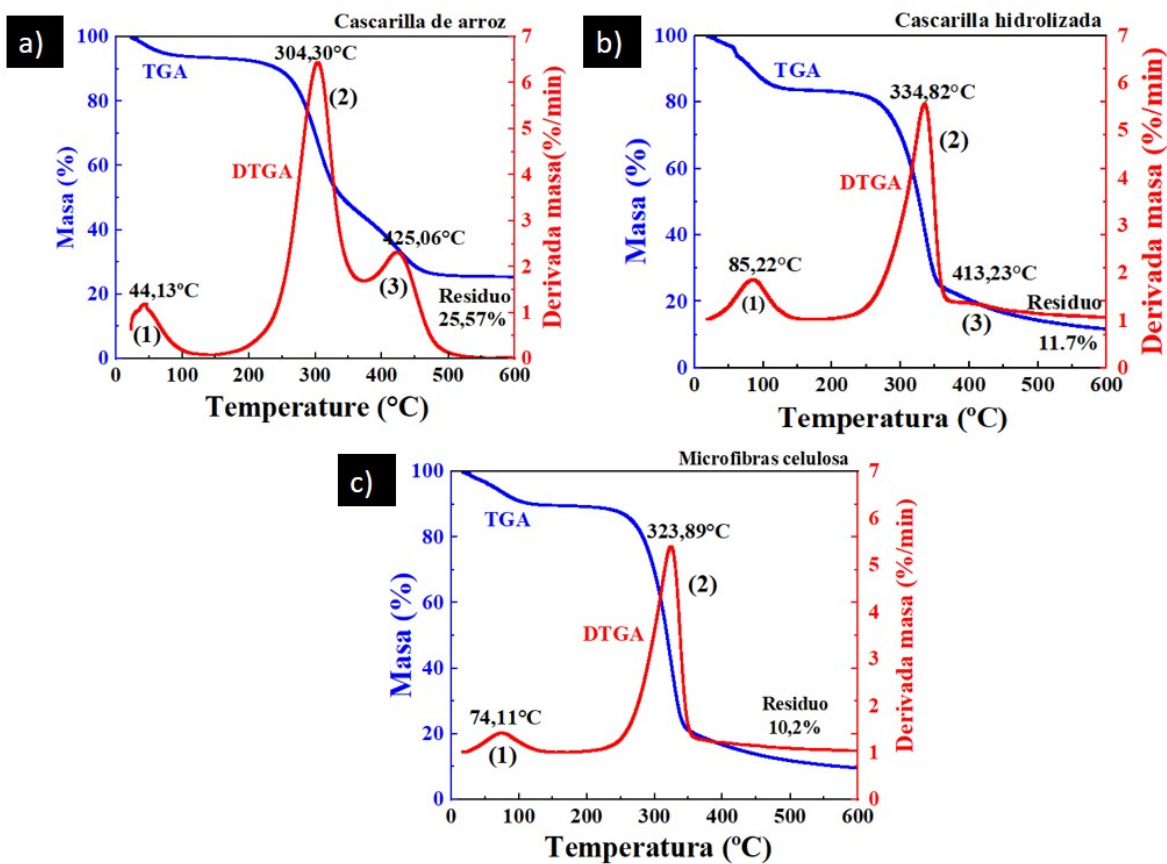


Figura 8-37: Termograma: a) de la cascarilla de arroz cruda, b) cascarilla de arroz hidrolizada y c) microfibras de celulosa.

Los componentes lignocelulósicos presentes en la cascarilla de arroz se descomponen térmicamente en un rango de temperatura que va desde 150°C hasta 500°C. Concretamente,

la celulosa se combustiona entre 175°C y 350°C, la hemicelulosa entre 150°C y 350°C y la lignina entre 250°C y 500°C [135]. Este último, presenta un rango de descomposición más amplio debido a que en su estructura hay grupos fenólicos, los cuales requieren de mayor energía térmica que resulte en el rompimiento de los enlaces dobles presentes en su estructura molecular [166].

En el proceso de degradación de la cascarilla del arroz se identifican tres eventos característicos, tal y como se observa en la Figura 8-37a, los cuales están en concordancia con los resultados de degradación térmica reportado por Johar y colaboradores [135]. El primer evento de descomposición abarca desde temperatura ambiente hasta 100°C, donde se da una pérdida inicial de masa del 5,89%; este evento está asociado a la evaporación de agua presente en la cascarilla por efecto de adsorción, tensión superficial y al carácter hidrofílico de las fibras lignocelulósicas. El segundo evento, ubicado entre 184°C y 380°C, corresponde a la zona de pirólisis activa donde se elimina la hemicelulosa y celulosa, la pérdida de masa en esta etapa fue de 46,08%. El tercer evento, corresponde a la eliminación de la lignina, conocida como zona de pirólisis pasiva, y se da en un rango de temperatura de 360°C a 500°C con una pérdida del 21,18% [166]. Por último, a una temperatura mayor a 550 °C la cantidad de masa se mantiene estable, esto indica que solo hay materia inorgánica. Es en este punto donde se obtiene ceniza rica en sílice, cuyo porcentaje es de aproximadamente 25,57% respecto a la cantidad inicial de cascarilla de arroz [137].

En la Figura 8-37 b y c se muestran los resultados de la degradación térmica de la cascarilla hidrolizada y las microfibras de celulosa respectivamente. De acuerdo con estos resultados se evidencian zonas similares de descomposición con respecto a la cascarilla cruda (Figura 8-37a); sin embargo, la cantidad de masa eliminada en cada etapa varía en función de la eliminación de componentes no celulósicos remanentes en el material, lo cual es un resultado del tratamiento químico implementado. En cuanto al porcentaje de humedad en las muestras fue del 6,11%, 12,94% y 10,01% para la cascarilla cruda, la cascarilla hidrolizada y la celulosa respectivamente. La cascarilla de arroz es la que menor contenido de humedad presenta y esto puede deberse a que su estructura es mucho más compacta debido a la presencia de ceras y pectinas en su superficie. Por otro lado, el aumento en la adsorción de agua en la cascarilla hidrolizada, puede deberse a que el material se vuelve

mucho más poroso como resultado de la hidrólisis alcalina, esto conlleva a que en los poros descubiertos de la estructura del material se pueda almacenar una mayor cantidad de agua (ver **Figura 8-10 b**). En cuanto a la celulosa, la presencia de grupos –OH en su estructura hace también que adsorba humedad del entorno [135].

Adicionalmente, la cascarilla hidrolizada y de las microfibras de celulosa presentan una mayor estabilidad térmica en comparación con la cascarilla cruda. Lo anterior se evidencia en el desplazamiento del pico más prominente de la curva de DTGA (segundo evento de descomposición). El pico de temperatura máximo para la cascarilla de arroz cruda se presenta en 304,30°C, mientras que en la cascarilla de arroz hidrolizada y blanqueada se ha corrido hasta 334,82°C y 323,89°C, respectivamente. Adicionalmente, se observó un corrimiento en la temperatura del inicio de la segunda etapa de las muestras. Dicha etapa inició en 147,09 °C para la cascarilla de arroz y aumentó a 195,48 °C y 200,68°C para la cascarilla hidrolizada y blanqueada como se observa en las curvas DTGA de la **Figura 8-37 b y c**. Esto sucede ya que la hemicelulosa y la pectina, que se combustionan a una menor temperatura, se han ido eliminando del material con la aplicación de los tratamientos químicos. Resultados similares fueron reportados por [166], [168]. Se evidencia que, en el segundo evento de descomposición la cantidad de masa eliminada aumenta conforme se aplican los tratamientos químicos, esto indica que el material procesado cada vez presenta mayor contenido de celulosa. En este caso, la cantidad de masa eliminada en la zona de pirólisis activa fue del 46,08% y 62,31% para la cascarilla cruda y la cascarilla hidrolizada respectivamente.

En el tercer evento de descomposición (pirólisis pasiva) el contenido de masa disminuye conforme se aplican los tratamientos químicos, en esta etapa se elimina la lignina presente en la biomasa. El porcentaje de masa inicia en 21,18% para la cascarilla cruda y finaliza en 8,761% para la celulosa. Con referencia al residuo se observa que a medida que se aplican los tratamientos químicos también se produce una pérdida de masa.

En la **Figura 8-37c**, el tercer pico del DTGA ha desaparecido parcialmente, lo cual puede indicar una disminución del contenido de lignina, en esta etapa se eliminó el 7,72%, mientras que ahora el porcentaje de material celulósico representa un 71,63%, lo que indica que el proceso de blanqueamiento es efectivo en la remoción de fibras no celulósicas.

Finalmente, es notorio que la cantidad de residuo no orgánico se presenta en mayor cantidad en la cascarilla cruda. La fracción en peso de material que aún existe después de calentar por encima de 500°C es representativa del contenido de carbono en las fibras. Esta mayor cantidad de residuos, o la fracción carbonizada de la cascarilla de arroz cruda en comparación con las fibras tratadas químicamente se debe a la presencia de cenizas y lignina. El alto contenido de sílice también es un factor que contribuye al alto contenido de carbonizado en estas biomásas. La cascarilla de arroz hidrolizada presentó un residuo menor (10,82%) en comparación con la cascarilla cruda (25,50%), ya que la mayor parte de la lignina aún estaba presente en las fibras.

Estos resultados de termogravimetría están en concordancia con lo analizado por SEM (sección 8.1.4). Las micrografías mostraron una desfibrilación del material durante los tratamientos químicos, lo cual puede estar asociado a la eliminación de los componentes no celulósicos hasta obtener las microfibras de celulosa. En la

se presenta la información relacionada a los porcentajes de pérdida de masa para cada uno de los eventos de descomposición de cada material después de cada tratamiento.

Tabla 8-13: Porcentajes de masa eliminados en cada etapa de descomposición en función de los tratamientos químicos

	Pérdida de masa (%)			
	Evento 1: Deshidratación	Evento 2: Degradación de hemicelulosa y celulosa	Evento 3: Degradación de lignina	Residuos
Cascarilla de arroz cruda	6,11	48,37	19,95	25,57
Cascarilla de arroz hidrolizada	12,94	66,54	8,79	11,73
Microfibras de celulosa	10,01	72,97	6,83	10,23

8.1.6 Análisis estructural por difracción de Rayos-X

Como se mencionó, la cascarilla de arroz posee una importante cantidad de componentes lignocelulósicos: celulosa, hemicelulosa y la lignina. La primera es conocida, desde un punto de vista estructural, por tener una estructura semi-cristalina [169], mientras que la hemicelulosa y la lignina son amorfas. Cuando la cascarilla de arroz es sometida a tratamientos químicos para extraer la celulosa, sufre modificaciones en su estructura. El índice de cristalinidad (CrI) es un parámetro que indica cambios en su estructura debido a los tratamientos químicos. Este valor se calculó con la ecuación 8-15 y basados en la intensidad de los picos de difracción por XRD y de acuerdo al método propuesto por Segal [170]. Para encontrar las intensidades de estos picos se utilizó la función Pseudo-Voight.

$$CrI(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100 \quad 8-4$$

Donde I_{002} es la intensidad máxima del pico de difracción de red (002) e I_{am} es la intensidad dispersada por la fase amorfa de la muestra. El pico (002) se sitúa en un ángulo de difracción de $2\theta = 22,47^\circ$ y la intensidad dispersada por la parte amorfa se mide como la intensidad más baja (110) en un ángulo de difracción de $2\theta=17,93^\circ$ [169].

Por medio de XRD se estudió la estructura y se determinó el cambio en el índice de cristalinidad (CrI) que presentan las fibras extraídas a partir de la cascarilla de arroz, a medida que se implementan los dos tratamientos químicos. La hidrólisis alcalina es considerada un método alternativo y económico, que puede catalizar la descomposición de las paredes celulares presentes en las fibras lignocelulósicas, eliminar la hemicelulosa, lignina y sílice presentes en la cascarilla y aumentar la rigidez de la fibra [171].

En la Figura 8-38 se muestran los patrones de difracción para las tres muestras analizadas. El difractograma de la celulosa, presenta tres picos en $2\theta = 15^\circ-17^\circ$, $22,5^\circ$ y 35° . Estos tres picos son característicos del alomorfismo de la celulosa tipo I [172], atribuidos a los planos cristalográficos (110), (200) y (004) respectivamente, y con el pico de mayor intensidad en $2\theta=22.47^\circ$; estos resultados están de acuerdo con lo informado por Rashit y colaboradores [163]. Además, los picos se vuelven más angostos y definidos conforme se aplican los tratamientos químicos.

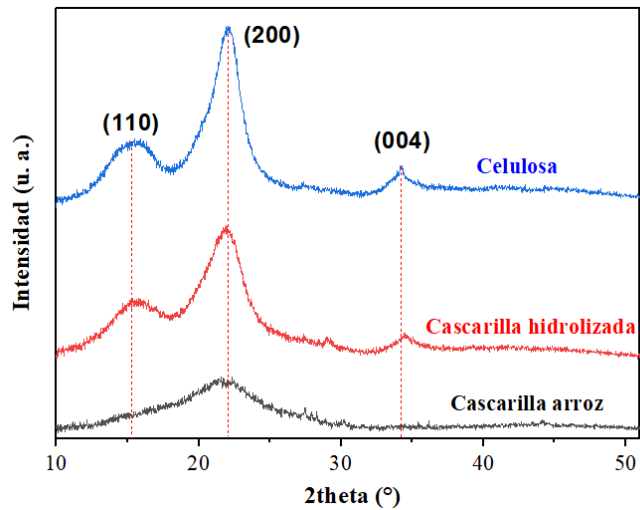


Figura 8-38: Patrón de Difracción de Rayos X de la cascarilla de arroz cruda (Rice husk), hidrolizada (Rice husk-H) y blanqueada (Cellulose). Fuente propia.

El índice de cristalinidad se calculó para la celulosa, la cascarilla hidrolizada y la cascarilla de arroz, los valores obtenidos se registran en la Tabla 8-14. Estos resultados muestran que los tratamientos químicos aumentan el valor del índice de cristalinidad, debido a la eliminación parcial de componentes amorfos como la lignina y hemicelulosa presentes en la cascarilla de arroz [171]. El índice de cristalinidad aumenta desde un 38% hasta un 64% para las microfibras de celulosa, estos resultados coinciden con lo reportado por Bhandar y colaboradores [171]. La hidrólisis alcalina genera que los iones de hidronio penetren las regiones amorfas de la celulosa lo que produce el rompimiento de los enlaces glucosídicos y, posteriormente, de la reorganización de los cristalitos individuales, además que aumenta la cantidad de enlaces de hidrógeno, así se incrementa la cristalinidad de la celulosa [165]. Este aumento en la cristalinidad de la celulosa es debido a su estructura química, donde cada monómero tiene tres grupos hidroxilo con la capacidad de formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre las cadenas de celulosa, dando lugar a un sistema altamente compacto [173].

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por SEM (sección 8.1.4), ya que los tratamientos químicos eliminan componentes amorfos presentes en el material, lo cual conlleva a la obtención de microfibras de celulosa con estructura semicristalina [52].

Tabla 8-14: Índices de Cristalinidad de la Cascarilla de arroz cruda e hidrolizada, y las microfibras de Celulosa.

Muestra	Índice de Cristalinidad (%)
Cascarilla de Arroz	38,0
Cascarilla de Arroz Hidrolizada	53,0
Microfibras de Celulosa	64,0

El aumento de cristalinidad de las microfibras de celulosa proporciona propiedades mecánicas como la dureza y rigidez, lo que la hace atractiva para aplicaciones como material de refuerzo en matrices cementicias.

8.1.7 Análisis vibracional por FTIR

Por medio de la técnica de Transformada de Fourier en el Infrarrojo se evalúa la efectividad del tratamiento químico en la eliminación de compuestos no celulósicos. En el espectro mostrado en la Figura 8-39 se presentan picos de absorbancia, que en este caso son asociados a los grupos funcionales de la celulosa, lignina, hemicelulosa y sílice presente en los materiales estudiados. Adicionalmente, en la Tabla 8-15 se presentan todos los picos encontrados en este análisis.

En los espectros de FTIR hay dos bandas principales de absorción donde se encuentran los picos más significativos. La primera va desde 2850 cm^{-1} hasta 3340 cm^{-1} y la segunda está entre 790 cm^{-1} y 1670 cm^{-1} . El pico de absorción más amplio se localiza entre 2258 y 3336 cm^{-1} asociado al modo vibracional de estiramiento del grupo OH, mientras que el pico ubicado entre 2895 y 2905 cm^{-1} le corresponde al grupo C-H con un modo de estiramiento. Ambos picos son representativos de la celulosa, razón por la cual están presentes en los tres espectros. De igual forma sucede con pico de absorbancia relacionado a la humedad entre

1640 y 1670 cm^{-1} [135], [171]. Con respecto a la lignina se logran observar dos picos de absorbancias típicos relacionados a los anillos aromáticos, el primero está entre 1590 y 1605 cm^{-1} debido a su vibración esquelética y el segundo debido a un modo vibracional de estiramiento del enlace C=C en 1517 cm^{-1} [165]. Por otra parte, la hemicelulosa se caracteriza por tener un enlace C=O con un modo de estiramiento que en este caso se ubica entre 1725 y 1735 cm^{-1} [174]. El enlace Si-O se observó en 792 cm^{-1} con un modo de flexión [151]. Es importante mencionar que los anteriores picos no se presentan en el espectro de las microfibras de celulosa lo que indica que el tratamiento alcalino con hidróxido de sodio y el blanqueamiento con hipoclorito de sodio son capaces de eliminar, en gran medida, compuestos no celulósicos de la cascarilla del arroz. De igual forma este resultado está acorde a lo expuesto anteriormente.

Para la celulosa se han reconocido siete picos más de absorbancia en el rango de 890 a 1430 cm^{-1} , los cuales están en todos los espectros de FTIR. El primero se localiza entre 894 y 898 cm^{-1} asociado a la vibración de los enlaces glucosídicos, luego aparece otro entre 1020 y 1032 cm^{-1} debido a la vibración esquelética del enlace C-O-C presente en el anillo de piranosa [171]. El pico del enlace C-C tiene lugar en un rango que oscila entre 1153 y 1160 cm^{-1} debido a un modo de vibración de estiramiento de los anillos de celulosa, de igual forma sucede con el pico del enlace C-H-C ubicado entre 1317 y 1337 cm^{-1} [164]. El enlace $-\text{CH}_2$ con un modo de vibración de tijera, debido a la integridad cristalina en la estructura de la celulosa, tiene su pico entre 1422 y 1429 cm^{-1} y el último lo tiene en el rango de 1368 y 1370 cm^{-1} relacionado a los enlaces de hidrógeno [174].

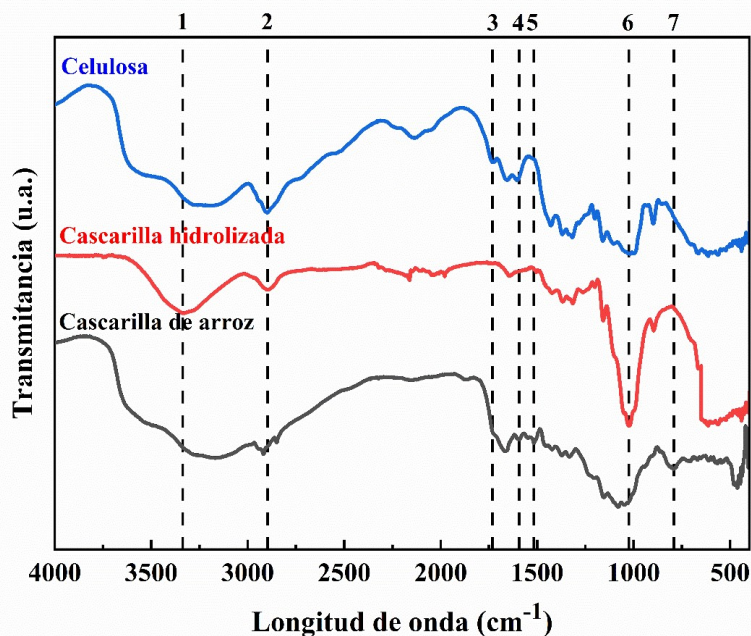


Figura 8-39: Espectro Infrarrojo por Transformada de Fourier de la cascarilla de arroz, la cascarilla hidrolizada y las microfibras de celulosa

Tabla 8-15: Bandas Características medidas por FTIR de la cascarilla de arroz cruda e hidrolizada, y las microfibras de celulosa

Bandas características de la cascarilla de arroz cm ⁻¹				Grupo Funcional	Asociado a	Referencia
Pico	Cruda	Hidrolizada	Blanqueada			
1	3258	3263	3336	Deformación -OH	Celulosa	[164], [171], [174]
2	2918	2901	2897	Deformación C-H	Celulosa	[164], [171], [174]
N/A	1666	1655	1644	Absorción de agua (-OH)	Humedad	[135], [174]
4	1593	1603	-	Anillo aromático	Lignina	[165]
N/A	1422	1429	1425	-CH ₂	Celulosa	[165]
3	1732	1727	-	C=O	Hemicelulosa	[164], [165], [174]
5	1517	-	-	C=C	Lignina	[164],

						[174]
N/A	1370	1370	1368	H- Enlace	Celulosa	[174]
N/A	1337	1317	1315	C-H-C	Celulosa	[174]
N/A	1153	1160	1158	C-C	Celulosa	[174]
				Estiramiento del anillo de piranosa de celulosa	Celulosa	[171], [174]
6	1031	1020	1024	C-O-C		
N/A	894	897	896	Enlace glicosídico	Celulosa	[164], [165], [174]
7	792	-	-	Si-O	Sílice	[151]

8.2 RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE LAS MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la cascarilla de arroz, la ceniza, las micro y nanopartículas de sílice. Las técnicas utilizadas para estudiar dichos materiales son: microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), método de fluorescencia de rayos-X, transformada de Fourier en el Infrarrojo (FTIR) y dispersión dinámica de la luz (DLS).

8.2.1 Composición química elemental por Fluorescencia de Rayos-X (XRF)

Los elementos inorgánicos o trazas metálicas afectan la calidad y pureza de la sílice obtenida a partir de la cascarilla de arroz. Por consiguiente, es necesario limpiar la cascarilla con soluciones ácidas (ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico o peróxido de hidrogeno) para disminuir la cantidad de impurezas metálicas y obtener una muestra de sílice de alta pureza [175].

En una investigación previa de Hincapié y colaboradores [137] se utilizaron diferentes ácidos como el HCl , H_2SO_4 y HNO_3 a una concentración 1M para el tratamiento químico. De acuerdo con los resultados obtenidos (ver Figura A-3(a), Anexo 4) se concluyó que el HCl era el más eficiente en la eliminación de impurezas presentes en la ceniza como el CaO , K_2O , P_2O_5 , MgO , Al_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , SO_3 , entre otros. Con base en estos resultados, en una investigación posterior Gómez y otros colaboradores (2022) [138], decidieron

evaluar el efecto de la concentración *HCl* en la lixiviación ácida. Para esto prepararon soluciones a base de *HCl* con una concentración de 1M, 2M y 3M. Los resultados (ver **Figura A-3(b), Anexo 4**) mostraron que no había diferencia significativa en las concentraciones utilizadas en el tratamiento químico. Con base en estos resultados previos se decide realizar las lixiviaciones ácidas con una solución de *HCl* a 1M, para reducir costos y minimizar residuos.

Inicialmente la muestra control (sin tratamiento químico) presentaba un contenido en sílice igual a 93,39% y, después de la lixiviación, el contenido de sílice era mayor a 98,50%. El efecto del tratamiento químico con estos óxidos metálicos es convertirlos en iones solubles y mediante el proceso de lavado y filtrado, se eliminan de la ceniza. En la Figura 8-40 se observa el cambio en el color que sufre la ceniza con el tratamiento químico, lo cual es indicador de la pureza de la muestra y en la Figura 8-40**b** se muestra una ceniza con alto contenido de sílice.

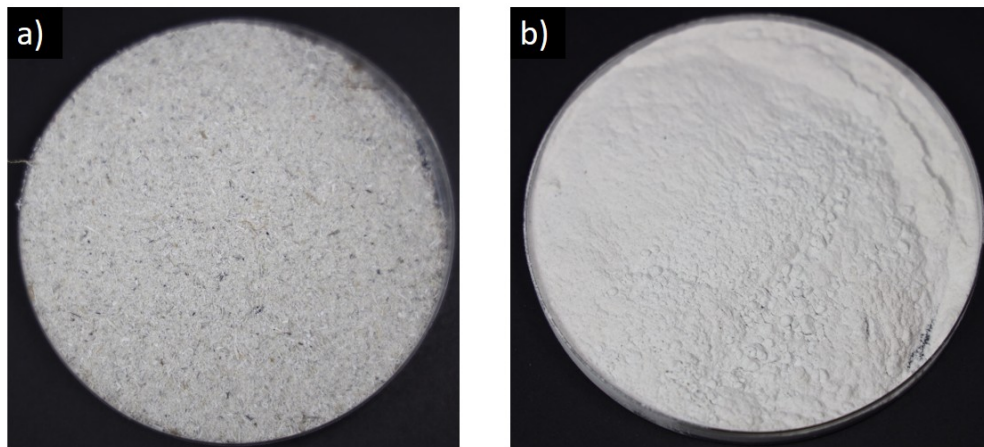


Figura 8-40: a) Ceniza sin tratamiento químico, b) ceniza tratada con ácido clorhídrico rica en sílice.

8.2.2 Morfología de las partículas de sílice

Por medio de SEM se observaron las diferencias morfológicas entre las micro y nanopartículas (NPs) de sílice obtenidas. Las micropartículas de sílice se encuentran en forma de aglomerados con un tamaño que varía entre 5 y 74 μm aproximadamente (ver **Figura A-4(a), Anexo 4**). Por otro lado, las NPs de sílice se encuentran formando

aglomerados en la escala sub-micrométrica cuyos tamaños son de aproximadamente 1 μm (ver **Figura A-4(a)**, **Anexo 4**). La presencia de estos aglomerados se debe a las fuerzas de atracción electrostática o de tipo Van der Waals entre las partículas de tamaño más pequeño. Estos resultados fueron presentados en una publicación realizada por Hincapié y demás colaboradores (2019) [176]. En la **Figura A-5** del **Anexo 4** se presenta el análisis de composición química elemental realizado a la sílice.

Por otro lado, se realizó análisis morfológico por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para verificar el tamaño medio de las nanopartículas. En la Figura 8-41 se muestra la imagen obtenida y la distribución de tamaño de partículas de las NPs de sílice. Las NPs obtenidas presentan una morfología que tiende a ser esférica y la distribución de tamaños se ajusta a la función *LogNormal* con un valor de R-cuadrado igual a 0,97, donde la mayor cantidad de partículas miden aproximadamente $25,50 \pm 0,41$ nm y la distribución de tamaños está en un rango de 15-55 nm. El tamaño de las NPs obtenidas en este trabajo fue muy similar al reportado por autores como Sankar y colaboradores [177] y Jing Yu colaboradores [178].

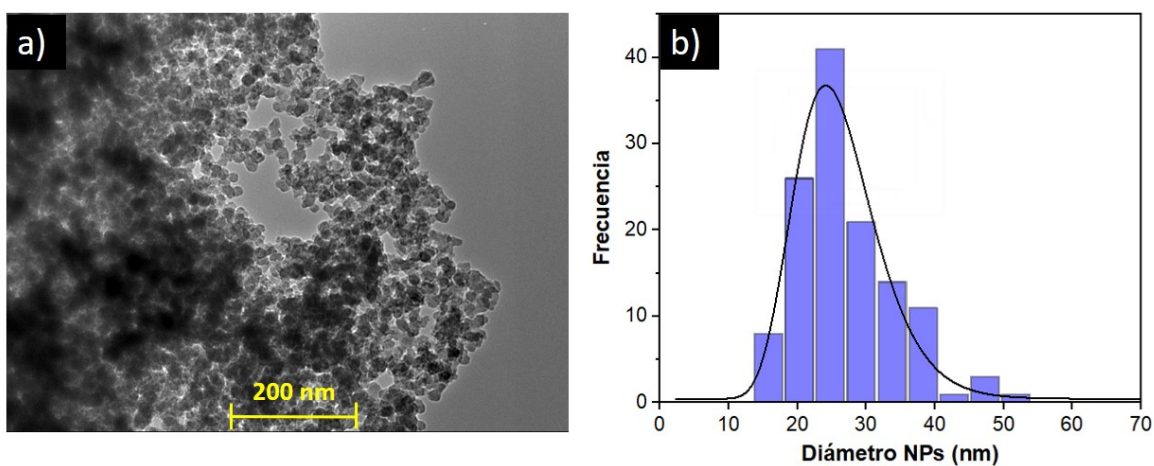


Figura 8-41: a) Micrografía TEM de las NPs, b) Distribución de tamaño de las NPs.

La sílice puede presentar una estructura cristalina o amorfa, dependiendo de su tamaño y del método de preparación. En el **Anexo 4** se presenta el análisis estructural por XRD para las micro y nanopartículas de sílice.

8.2.3 Distribución de tamaño de las NPs de sílice por medio de Dispersión dinámica de la luz (DLS)

La distribución de tamaños de las NPs de sílice tiene un efecto importante sobre el fibrocemento; ya que, dependiendo del tamaño del aditivo, las reacciones durante la hidratación de la pasta pueden darse en edades más cortas. En la Figura 8-42 se muestra la distribución de tamaños de las NPs obtenidas por DLS. Las NPs obtenidas presentan una distribución de tamaños que se ajusta a la función *LogNormal* con un valor de R-cuadrado igual a 0,99; donde la mayor cantidad de aglomerados de partículas miden aproximadamente $207,98 \pm 1,85$ nm. El tamaño de las NPs medidas con esta técnica difiere del medido por TEM (Sección 8.2.2). Esta diferencia probablemente esté relacionada con los principios de medición de ambas técnicas, con la técnica de DLS se está midiendo el tamaño de los aglomerados que forman las NPs en la suspensión, mientras que en TEM se identifican las partículas de tamaño nanométrico. Cabe destacar que, el tamaño de los aglomerados medidos mediante DLS presenta correspondencia con el tamaño de los granos observados mediante SEM (ver **Figura A-4b**), donde estos tamaños eran menores a 1 μm .

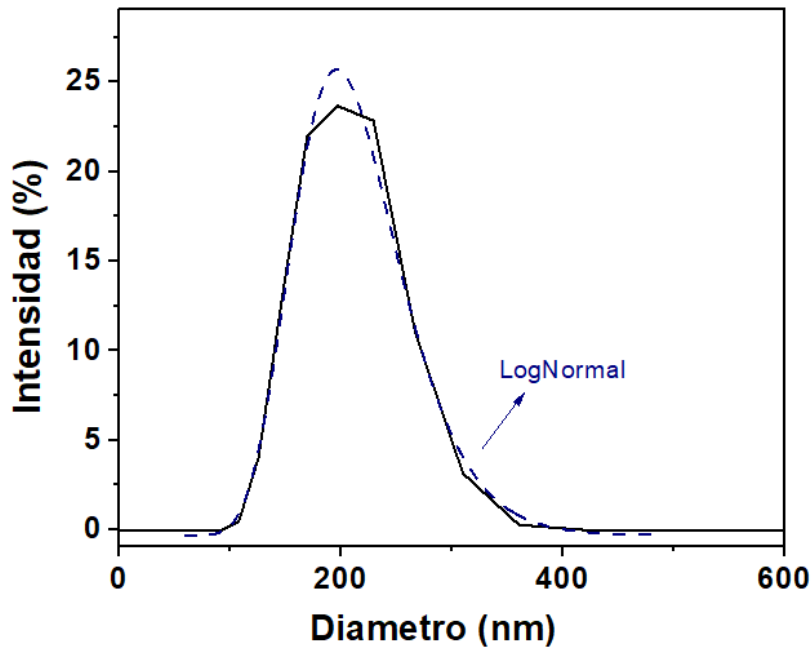


Figura 8-42: Distribución de tamaño de las NPs de sílice

8.2.4 Modos vibracionales de las micro y nanopartículas de sílice por Espectroscopía por Transformada de Fourier en el Infrarrojo (FTIR)

En la Figura 8-43 se muestra el espectro FTIR de las micro y nanopartículas de sílice a un número de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} . Los espectros obtenidos muestran picos entre los 1100 cm^{-1} y los 400 cm^{-1} , que son característicos del SiO_2 [179]. En los espectros de FTIR de partículas de microsílíce (Figura 8-43a); se pueden observar bandas vibracionales de oscilación y flexión de silanol (Si-O) en $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. El pico característico principal de la muestra se observa en $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la vibración de estiramiento asimétrica de los enlaces siloxano (Si-O-Si), este grupo siloxano se une de forma estequiométrica al SiO_2 [180]. En el caso del SiO_2 de estructura cristalina, la formación de un nuevo enlace a $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ se debe a la polimerización de la fase de cristobalita de los silicatos, y se describe como vibraciones de flexión simétricas de Si-O-Si dependientes de la estructura [151], esta fase también fue identificada en resultados XRD. Finalmente, los picos por encima de 1600 cm^{-1} indican la presencia de moléculas de agua (enlace O-H).

En la Figura 8-43b se muestra el espectro de las NPs, estos resultados son muy similares a los obtenidos en las micropartículas de sílice. De nuevo se observan en $\sim 795\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 467\text{ cm}^{-1}$ las vibraciones del silanol (Si-O) respectivamente, en $\sim 1009\text{ cm}^{-1}$ la vibración de los enlaces siloxano (Si-O-Si), y en $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ se insinúa levemente un pico asociado a las vibraciones de flexión simétricas de Si-O-Si. Por otro lado, se identificó un pico en $\sim 969\text{ cm}^{-1}$ asociado la vibración de estiramiento del grupo silanol (Si-OH). Este pico aparece debido a que las NPs de sílice presentan un incremento del área superficial, lo que hace que sean químicamente más reactivas que en un tamaño en bulk, por lo que es posible que tiendan a atrapar mayor cantidad de agua en su estructura [181]. Este hecho fue explicado a través de un análisis de termogravimetría realizado a las micro y nanopartículas en una investigación anterior de Hincapié colaboradores [176]. En este estudio se determinó que la pérdida de agua asociada a la humedad en las micropartículas de sílice era menor al 1% esto indica el bajo nivel de porosidad de estas partículas. En cuanto a las NPs de sílice presentaron una pérdida de masa inicial de 5,42 %, atribuida a la humedad causada por la porosidad de la muestra, esta porosidad podría ser inducida por el aumento del área superficial asociada como resultado de la disminución del tamaño de partícula a escala nanométrica. Finalmente, un pico ancho a $\sim 3180\text{ cm}^{-1}$ y un pico de menor intensidad a $\sim 1625\text{ cm}^{-1}$ indican la presencia de moléculas de agua (enlace O-H), estos picos son más pronunciados para las NPs de sílice. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Anh y colaboradores [180].

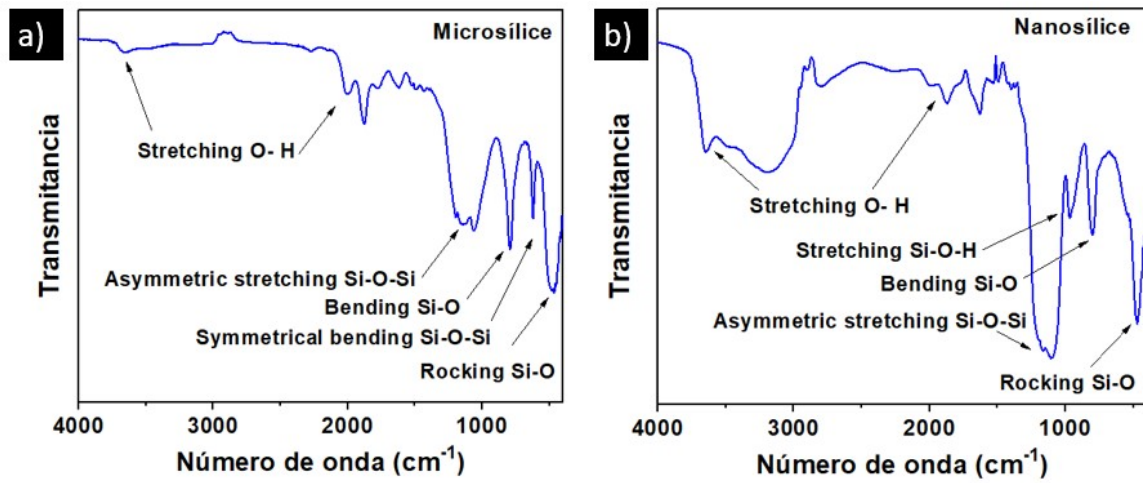


Figura 8-43: Espectros IR, a) micropartículas de sílice, b) nanopartículas de sílice.

Como se mostró en este capítulo, la cascarilla de arroz puede ser aprovechada para la obtención de celulosa y sílice. Estos aditivos serán utilizados como refuerzo en las matrices cementicias y tendrán un aporte importante en sus propiedades y en la durabilidad, como se mostrará en el siguiente capítulo.

9 RESULTADOS - ESTUDIOS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, FÍSICOQUÍMICAS Y LA DURABILIDAD DE LAS MATRICES CEMENTICIAS

En este capítulo se presenta los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica, térmica, vibracional y mecánica del fibrocemento adicionado con diferentes porcentajes de micro y nanopartículas de sílice. Finalmente, se discute el efecto del envejecimiento acelerado sobre las propiedades morfológicas, estructurales, vibracionales, térmicas, mecánicas, densidad y absorción de agua de las muestras de fibrocemento.

9.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MORFOLÓGICAS Y TÉRMICAS DEL FIBROCEMENTO REFORZADO

9.1.1 Análisis estructural del fibrocemento por XRD

Si bien el cemento es un material complejo desde el punto de vista estructural y está compuesto por diversas fases naturales, esta sección busca establecer y poner en evidencia los principales cambios en su estructura, una vez el cemento es reforzado con micro y nanopartículas de sílice.

En la Figura 9-44 se observan las fases constituyentes comúnmente observadas en muestras de cemento. En las muestras analizadas se encontró una fase a base de dióxido silicio correspondiente a la fase de cuarzo (Q: SiO_2) (*PDF No. 01-085-0798*). La fase de tobermorita hidratada (T: $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (*PDF No. 01-086-2275*), compuesta por silicio, calcio y oxígeno, es una fase representativa en las muestras y es formada durante el fraguado del material. La presencia de esta fase puede estar relacionada con la cantidad de calcio en las muestras, este calcio se obtiene a partir de la cal presente en cemento Portland ordinario, insumo utilizado para preparar las muestras. La fase de tobermorita también pudo ser evidenciada a partir del análisis de los resultados de SEM, como se mostrará más adelante.

evidenciados también en XRD). Otro cambio se evidencia en $2\theta=51,78^\circ$ (ver Figura 9-45b), en el pico correspondiente a la portlandita, donde la intensidad también disminuye cuando adiciona sílice, esto puede indicar que la adición de sílice favorece la reacción puzolánica con la portlandita para formar tobermorita (producto importante en fortalecimiento de la resistencia mecánica). El hecho de que exista aún portlandita es importante ya que actúa como reserva alcalina que protege al hormigón contra la corrosión electroquímica [94].

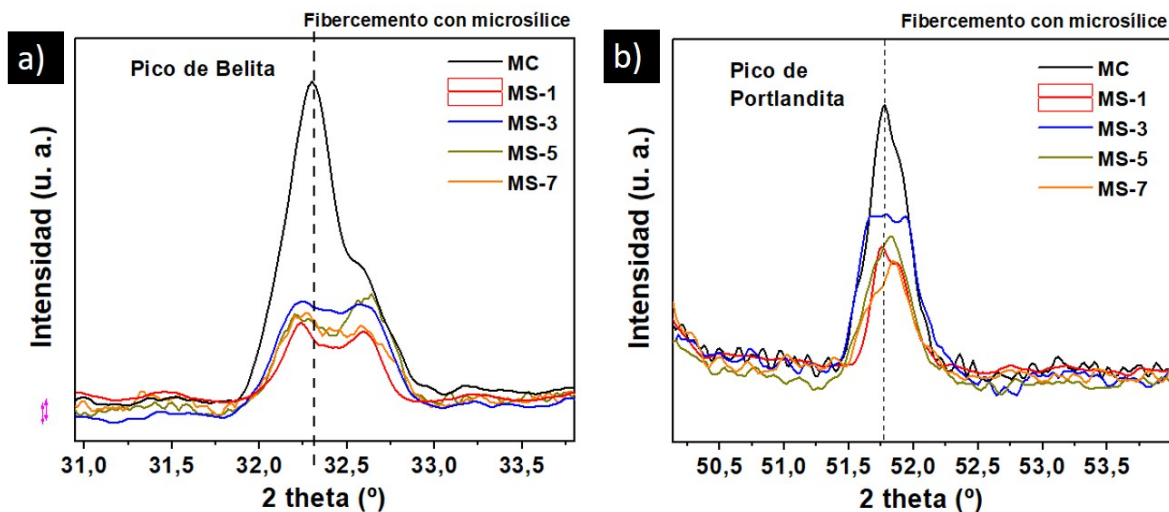
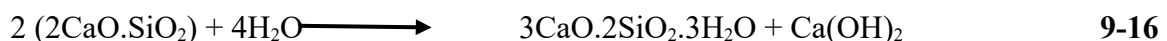


Figura 9-45: Comparación de las intensidad relativas en muestras adicionadas microsíllice de los picos, a) Belita en $2\theta = 32,32^\circ$, b) Portlandita en $2\theta = 51,77^\circ$.

En cuanto a las muestras adicionadas con NPs, se observan cambios en la intensidad mucho más pronunciados. De nuevo en el pico en $2\theta=32,30^\circ$ (ver **Figura 9-46a**), correspondiente a la belita, se observa que la muestra control (MC) presenta la mayor intensidad en comparación con las muestras adicionadas con NPs. Conforme se incrementa el contenido de sílice, la intensidad de este pico disminuía. Esto puede relacionarse con el hecho de que las NPs favorecen la reacción de la belita, y que al interactuar con agua, forma fases hidratadas como tobermorita y portlandita [93]. Desde un punto de vista químico la reacción se lleva a cabo como se muestra en la ecuación 9-16:



En los picos $2\theta=34,05^\circ$ y $56,27^\circ$ correspondiente a la portlandita (ver **Figura 9-46b, c**) se observa el mismo efecto. La intensidad de ese pico también disminuye conforme se incrementa el contenido de sílice en la mezcla. Para las muestras NS-5 y NS-7, estos picos se encuentran muy atenuados. Este se debe a que las NPs tienen muchos enlaces insaturados $\equiv\text{Si-O-}$ y $\equiv\text{Si-}$ en la superficie; es decir, las NPs son químicamente más activas (alta reactividad puzolánica) y pueden reaccionar con la portlandita de forma más rápida, favoreciendo la formación de tobermorita [184], fase que contribuye al incremento de la resistencia mecánica de compuesto, como se mostrará en los resultados del análisis mecánico.

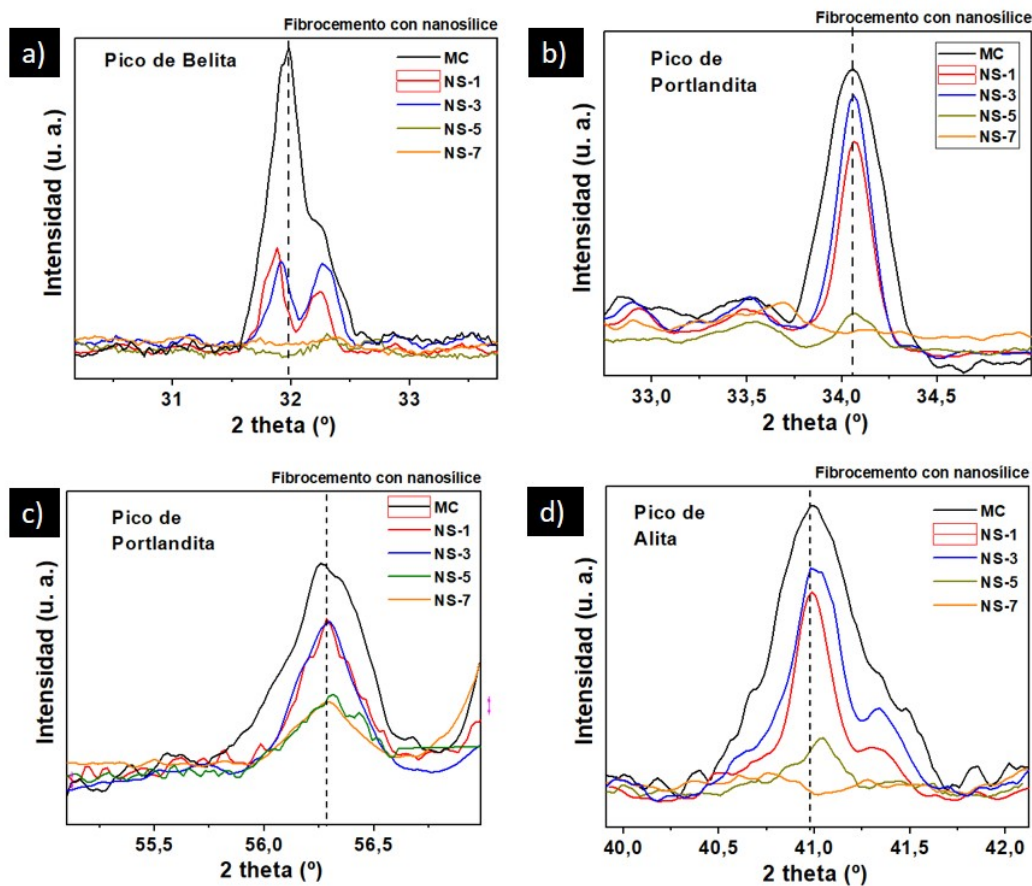
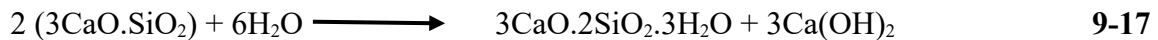


Figura 9-46: Comparación de las intensidad relativas de los picos en las muestras adicionadas con NPs, a) belita en $2\theta = 32,30^\circ$, b) porlandita en $2\theta = 34,05^\circ$, c) porlandita en $2\theta = 56,27^\circ$ d) alita en $2\theta = 41,00^\circ$.

En el pico en $2\theta=41^\circ$ asociado a la alita, se observa una disminución de la intensidad a medida que aumenta el contenido de sílice, este hecho puede ser observado en la **Figura 9-46d**. Este efecto indica que la adición de NPs también acelera la tasa de hidratación de este mineral. La alita es el silicato cálcico más inestable de los presentes en el cemento y es de los que primeros en reaccionar cuando la pasta de cemento está fraguando. Al reaccionar con el agua, se convierte en tobermorita gel y en hidróxido de calcio, en la ecuación **9-17** se presenta esta reacción química llevada a cabo en las primeras edades de curado:



A diferencia de la reacción química mostrada en la ecuación **9-16**, en este caso, en la reacción de la alita, se produce mayor cantidad de portlandita, la cual en una etapa subsiguiente reacciona con la sílice para formar mayor cantidad de tobermorita [93]. Según Senff [185], el rápido crecimiento de la portlandita cristalina y la caída de los iones de calcio, asociados a la alita y belita, ocurren al final del período de inducción y sugieren que la precipitación del CH está relacionada con el inicio de la etapa de aceleración del fraguado de la pasta de cemento.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 9-46, es claro que la adición de sílice favorece a una reducción en el tamaño de cristalitas de estas fases. Lo que puede indicar, que estos componentes están reaccionando durante la hidratación de la pasta, para formar los productos de hidratación del fibrocemento como el gel de tobermorita.

Finalmente, se comparan los difractogramas de las muestras MC, MS-5 y NS-5 para verificar cambios en las intensidades como resultado del efecto del tamaño del aditivo usado (micro o nanométrico) en comparación con la muestra control. En la **Figura 9-47a**, se observa el cambio en la intensidad de los picos en $2\theta=32,30^\circ$ y $34,05^\circ$, correspondientes a la belita y portlandita respectivamente. La MC es la que presenta mayor intensidad de los picos, MS-5 presenta una disminución leve en la intensidad, mientras que para NS-5 su intensidad disminuyó drásticamente. Esto podría estar relacionado con que las NPs actúan como sitios de nucleación acelerando el proceso de hidratación del cemento, así como promoviendo el consumo de la alita, la belita y la portlandita, lo que mejora la resistencia mecánica del material [108] y la durabilidad, como se mostrará en los resultados más

adelante. Tendencias similares se observaron para los picos en $2\theta=41,34^\circ$ de la alita (ver **Figura 9-47b**), así como en $2\theta=51,77^\circ$ y $62,42^\circ$ de la portlandita.

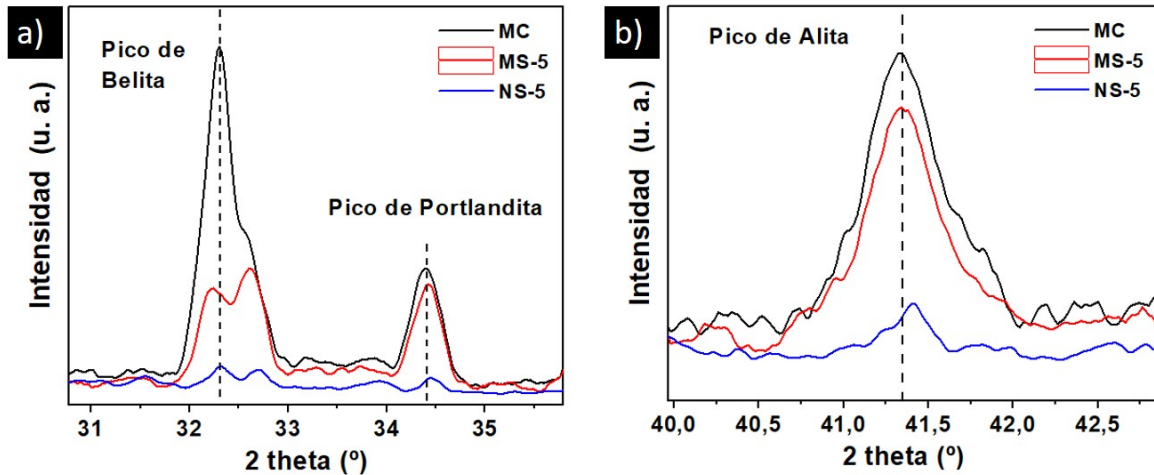


Figura 9-47: Comparaciones de las intensidades de los picos para MC, MS-5 y NS-5, a) belita en $2\theta=32,30^\circ$ y portlandita en $2\theta=34,05^\circ$ y b) alita $2\theta=41,34^\circ$.

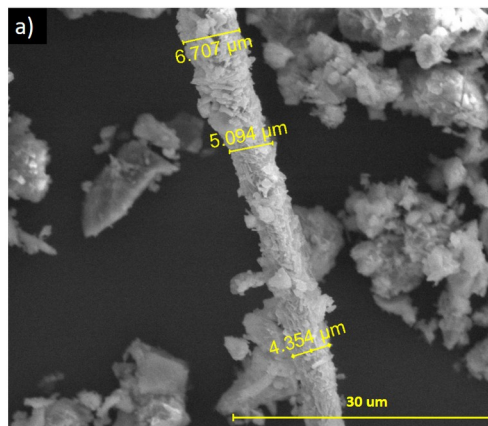
9.1.2 Análisis morfológico del fibrocemento por SEM

Los análisis de las imágenes SEM permitieron observar los cambios presentes 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.). Los análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS) identificaron la presencia de carbono (C), calcio (Ca) y silicio (Si), hierro (Fe), aluminio (Al) y azufre (S), en las muestras bajo estudio. Se realizó el análisis morfológico a las muestras MC, MS-5, NS-5, para comparar algunas diferencias morfológicas generadas por la adición de micro o nanopartículas.

▪ Muestra control MC

En la Figura 9-48 se presentan las imágenes obtenidas por SEM de la muestra control de fibrocemento. En la Figura 9-48a se observan microfibras de celulosa, las cuales tienen un diámetro promedio de $6,0\ \mu\text{m}$, valor que está en concordancia con las descripciones y análisis presentados en la **sección 8.1.4** (morfología de la cascarilla de arroz por SEM). En la superficie de las microfibras se encuentran adheridos algunos cristales propios de la

hidratación del cemento, esto puede indicar que hay buena adherencia entre las fibras y estos cristales pequeños. También se observa en otras zonas de la imagen como los cristales se van adhiriendo unos a otros durante el proceso de hidratación del material. En la Figura 9-48**b** se observan la estructura de la alita (C3S) cuya morfología es de forma continua. También se observa la etringita (E), cuya morfología es forma alargada o en forma de agujas y bien cristalizada, generalmente en hábitos fibrosos o en forma de varillas alargadas y cuyo tamaño es menor a 500 nm, incluso algunas alcanzan a medir hasta 150 nm. No se trata de una fase muy abundante, ya que las manifestaciones de este mineral son muy puntuales y no se observaron distribuidas a lo largo de toda la muestra [93]. Por último, en la Figura 9-48**c** se observó la formación de etringita secundaria (E), que generalmente se encuentra en los espacios vacíos, en las grietas o fisuras de la matriz y se asemejan a una estructura de aguja que crece de manera orientada y se produce en edades tardías (mayores a 28 días). Este producto de hidratación puede generar dilataciones o expansiones al interior de la matriz y posterior rotura de los placas debido a su crecimiento orientado [93]. También se observa la formación de gel de tobermorita (G) y esto se debe a que a medida que los granos de C3S se hidratan, se van convirtiendo en tobermorita y se van uniendo los unos a los otros creando de esta forma una matriz continua y en forma de capas [93].



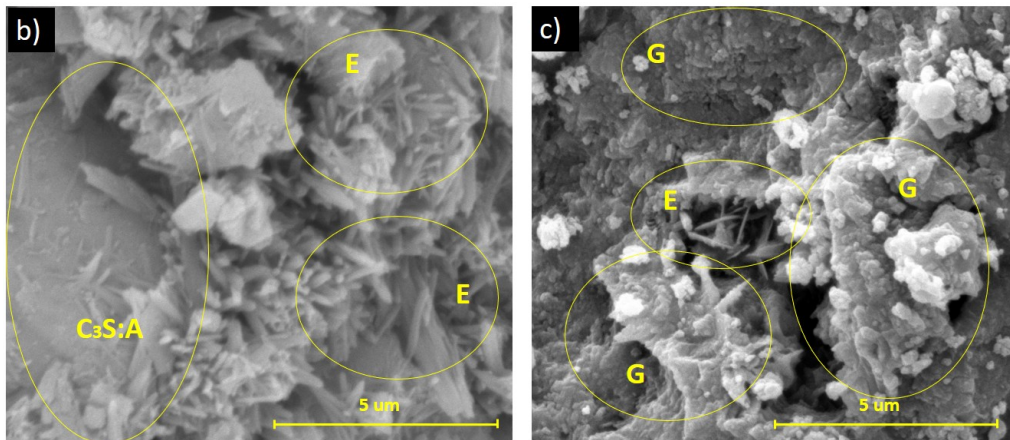


Figura 9-48: Micrografías SEM del fibrocemento (muestra control), a) micrografía a 2000X, b) micrografía a 4000X, c) micrografía a 20000X.

El análisis composicional (ver Figura 9-49) evidencia la presencia oxígeno, silicio y calcio en la región de interés. Estos elementos corresponden a la formación de silicatos de calcio, componentes propios del cemento que fueron identificado en los difractogramas de rayos X (sección 9.1.1). Se ha reportado que la formación de silicatos de calcio hidratados (CSH) formados a partir de la reacción del CH (a través de la reacción puzolánica,) es una reacción comúnmente encontrada durante la hidratación del fibrocemento [186].

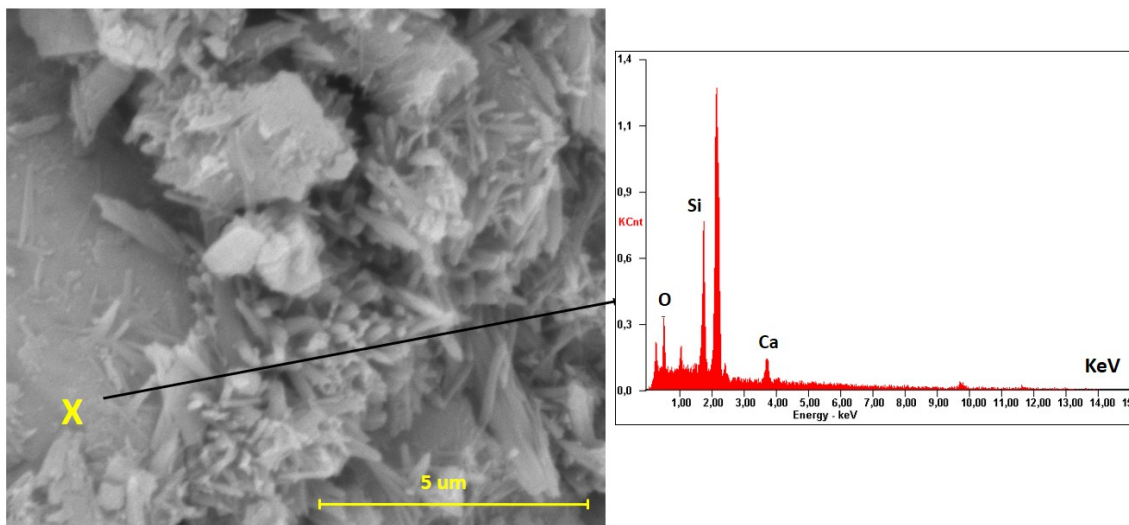


Figura 9-49: Análisis de composición química elemental en la muestra de fibrocemento sobre toda el área mostrada en la micrografía.

- **Muestra 5% de adición de microsílíce (MS-5)**

En la Figura 9-50 se presentan las micrografías de la muestra de fibrocemento adicionada con 5% de microsíllice (MS-5). En la Figura 9-50 **a** se observa la portlandita (P), cuya morfología es en forma de plaquetas hexagonales.. De acuerdo con Tobón y colaboradores, uno de los productos de hidratación tanto de C_3S como de $\beta-C_2S$ es el $Ca(OH)_2$, aunque su grado cristalino es diferente. El $Ca(OH)_2$ proveniente de C_3S está cristalizado y se deshidrata a $500^\circ C$, mientras que el proveniente del $\beta-C_2S$ se produce en menor cantidad y presenta una estructura amorfa [93]. Por medio de XRD, se evidenciaron cambios en las intensidades de los picos asociados a la alita y la belita, lo cual puede indicar que reaccionaron durante la hidratación del material para promover la formación de portlandita. También se observa como los diferentes minerales van reaccionando y se van uniendo entre sí, hasta formar una matriz continua que corresponde a gel de tobermorita (G). Este hecho se reconoce porque los minerales que se han transformado en gel de tobermorita todavía insinúan sus bordes alrededor del mineral anhidro. En la Figura 9-50**b**, se puede observar con más detalle la formación del gel de tobermorita, donde de nuevo se evidencia como los granos que se van hidratando van formando una matriz continua. Estas formaciones alcanzan a medir hasta $4 \mu m$.

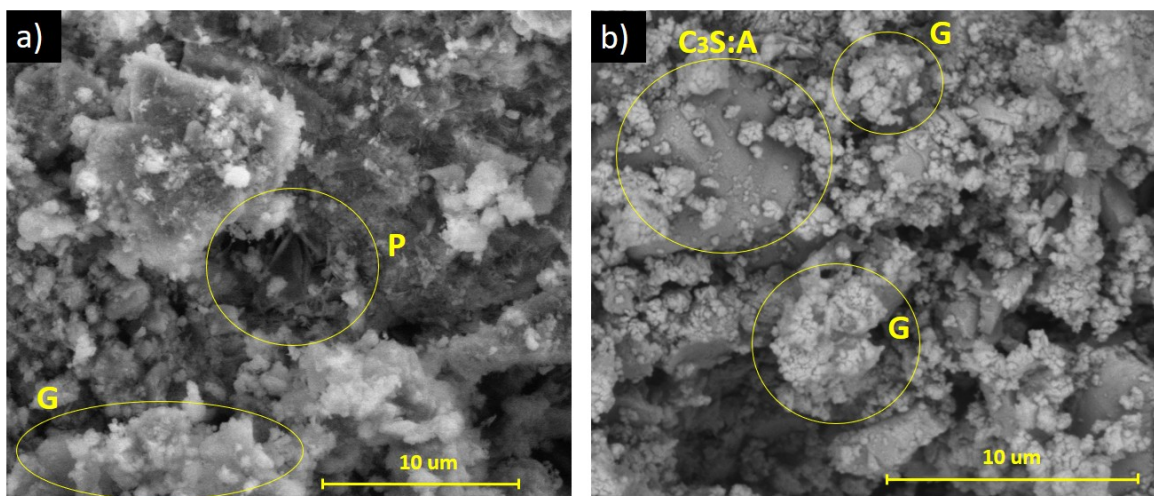


Figura 9-50: Micrografías SEM del fibrocemento con 5% de micropartículas de sílice (MS-5), a) muestra a 10000X, b) muestra a 20000X. Donde A: Alita (silicato tricálcico), P: Portlandita, G: Gel de tobermorita.

▪ **Muestra 5% de adición de nanosíllice (NS-5)**

En la Figura 9-51 se presentan las micrografías de la muestra de fibrocemento adicionada con 5% de nanosílice (NS-5). En la Figura 9-51a se observa uno de los productos de hidratación típicos del fibrocemento, el cual es la portlandita (P) cuya morfología es en forma de plaquetas hexagonales. En la Figura 9-51b, se puede observar de nuevo como los cristales individuales se van uniendo entre sí para formar una estructura continua de gel de tobermorita (G). Por otro lado, se observa etringita (E), aunque sus manifestaciones son muy puntuales y se presentan en poca cantidad, también se identificó alita (C_3S). A partir de los resultados de EDS (ver Figura 9-52), tomados en las regiones de interés, se detectaron elementos como el oxígeno, magnesio, aluminio, silicio, calcio, lo que puede corroborar la presencia de compuestos de aluminosilicatos de calcio y silicatos de calcio, los cuales también fueron identificados por XRD. Por otro lado, se encontraron fisuras, probablemente originadas por el calor de hidratación (Ver región marcada con F). Dichas fisuras son producidas por las reacciones exotérmicas generadas en la hidratación del fibrocemento [93] y pueden ser reconocidas porque se presentan rodeando los granos, en lugar de atravesarlos como ocurriría con otro tipo de fisuras.

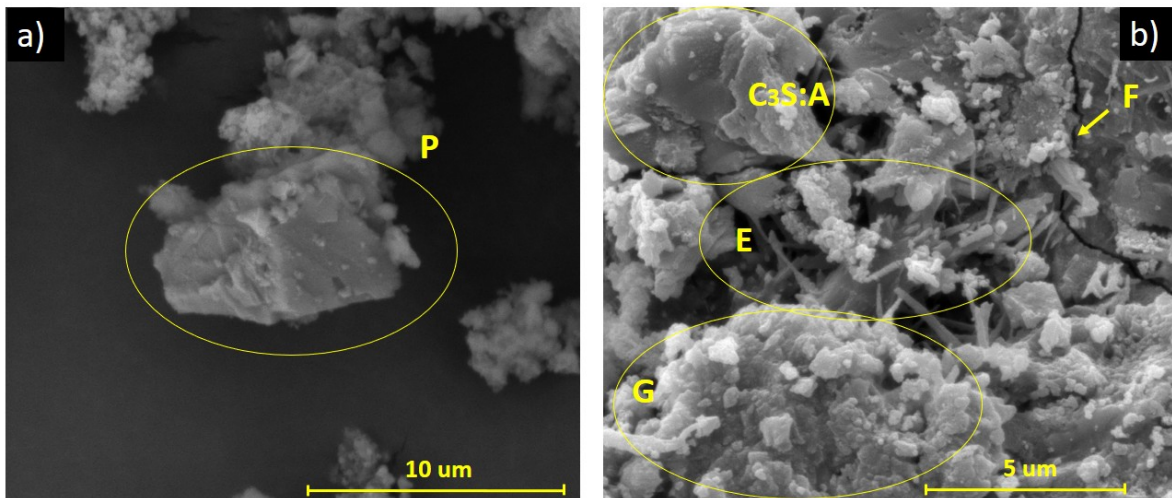


Figura 9-51: Micrografías SEM del fibrocemento con 5% de nanopartículas de sílice (NS-5), a) muestra a 10000X, b) muestra a 20000X.

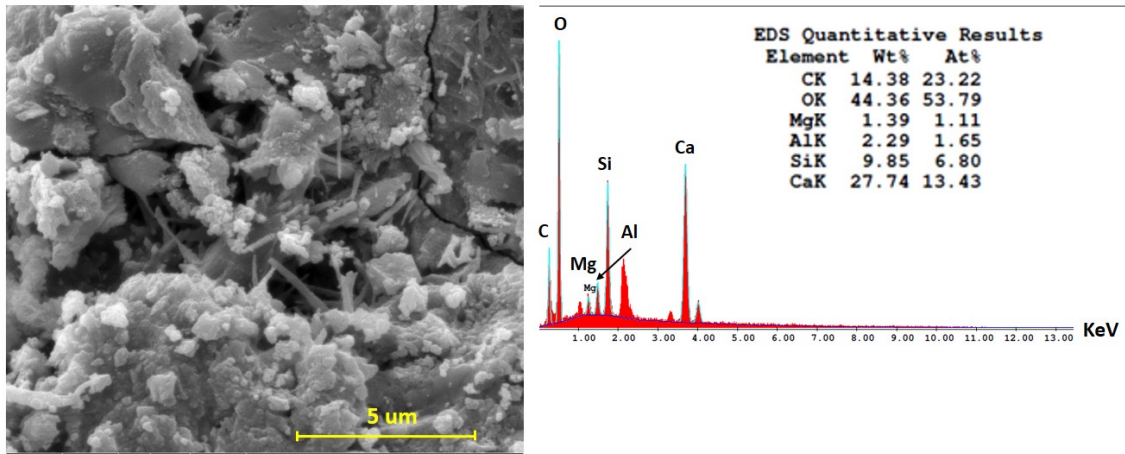


Figura 9-52: Análisis de composición química elemental en la muestra de fibrocemento sobre toda el área mostrada en la micrografía.

9.1.3 Modos vibracionales del fibrocemento por FTIR

En la Figura 9-53 se muestra los espectros de FTIR de las muestras MC, MS-5 y NS-5. De acuerdo con estos resultados se observan que las cuatro muestras analizadas presentan espectros muy similares, lo que indica la presencia de grupos funcionales similares. También, se identificaron algunos cambios en las intensidades de algunos picos como se explicará más adelante.

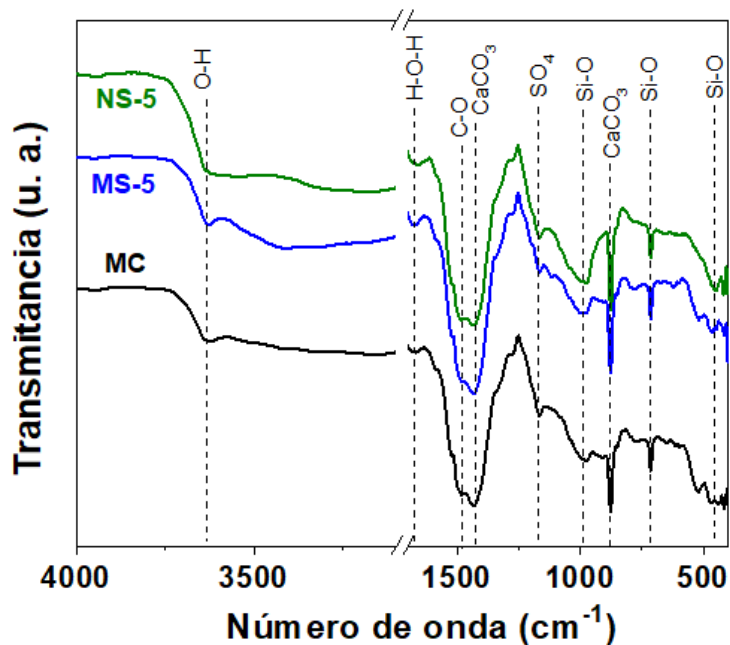


Figura 9-53: Espectros FTIR de las muestras de fibrocemento MC, MS-5 y NS-5.

Entre $3641\text{--}3642\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la banda correspondiente a la superposición de vibraciones de estiramiento de los grupos estructurales --OH de la portlandita. Esta fase reacciona con la cal liberada durante la hidratación de las fases anhidras del cemento ($\beta\text{-C}_2\text{S}$ y C_3S) para formar C-S-H. Otra contribución a esta vibración está dada por los grupos --OH de las moléculas de H_2O presentes en la mezcla de cemento [187]. Para la muestra NS-5 esta banda de --OH ha disminuido su intensidad, lo cual es un indicador de la disminución de la portlandita debido a alta reactividad puzolánica de las NPs de sílice adicionadas en la mezcla. Estos resultados concuerdan con los planteado en los análisis XRD, donde algunas intensidades de los picos asociados a la portlandita, así como de la alita y la belita, disminuyen conforme se adicionaba sílice en la muestra. Esta banda permite identificar el inicio del proceso de hidratación de la pasta de cemento, así como una disminución del agua libre debido a la formación de C-S-H [105]. Las muestras analizadas también presentaron bandas características en 1671 cm^{-1} , asociadas a la vibración de flexión de H-O-H del agua presentes en los silicatos de calcio hidratados y aluminosilicatos (C-S-H y C-A-S, respectivamente). Estas fases son productos de

hidratación del cemento que también fueron encontradas en los análisis XRD y SEM mostrados anteriormente.

La presencia de bandas entre 1143 y 1180 cm^{-1} se debe a los hidratos de etringita y a las vibraciones de estiramiento del monosulfato SO_4^{2-} ; estos pueden asociarse a la deformación de la molécula de agua a 1640 y 1680 cm^{-1} . La etringita también fue evidenciada en los resultados de XRD y SEM. Se observó entre 926–980 cm^{-1} la vibración de estiramiento asimétrica de los enlaces Si–O de los silicatos tricálcico, silicatos dicalcicos y enlaces en las unidades Q^2 del gel C–S–H [188]. Por otro lado, la aparición de un amplio pico de absorción entre 970–1100 cm^{-1} se debe a la sílice polimérica y está relacionada con la aparición de bandas de vibración de flexión del agua en 1500 cm^{-1} . Esto implica la formación de hidrato de silicato de calcio, que es una fase que confiere resistencia mecánica al material. Adicionalmente, en 456 cm^{-1} y $\sim 795 \text{ cm}^{-1}$ se observaron bandas asociadas a las vibraciones de flexión del silanol Si–O, lo que indica también cambios significativos en las fases de silicato de calcio, como resultado de la polimerización del SiO_2 . Estas bandas también fueron encontradas en el análisis FTIR de las partículas de sílice mostradas en la Figura 8-43. Las bandas características del carbonato de calcio (CaCO_3) se pueden encontrar en el rango de 1400-1450 cm^{-1} y 892-860 cm^{-1} . Adicionalmente, la banda localizada en 1481 cm^{-1} se debe al estiramiento del enlace C–O del CO_2^{-3} , que resulta de la carbonatación de los silicatos hidratados, así como del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ residual. Estos resultados están de acuerdo por lo reportado por Kontoleonos y colaboradores [189] y Abd El Aleem y colaboradores [108].

9.1.4 Propiedades térmicas del fibrocemento por TGA

El estudio de las propiedades térmicas del fibrocemento es importante para conocer su composición química y evaluar su estabilidad térmica. También es útil en el diseño de mezclas y la optimización del proceso de fabricación del material, ya que permite comprender como los diferentes componentes del fibrocemento (cemento, las fibras de refuerzo y los aditivos) se comportan térmicamente a altas temperaturas, lo que permitiría a

ajustar las formulaciones de las mezclas y optimizar los parámetros de fabricación para obtener un producto final con las propiedades deseadas de acuerdo a sus aplicaciones.

En la Figura 9-54 se presentan los termogramas de las muestras MC, MS-5 y NS-5. La derivada DTGA (curva azul) de las muestras estudiadas permite identificar cuatro eventos característicos en el proceso de descomposición del fibrocemento. El evento 1 se presenta desde temperatura ambiente hasta 100°C, evento 2 entre 100-370°C, el evento 3 entre 370-525°C y el evento 4 entre 570-800°C.

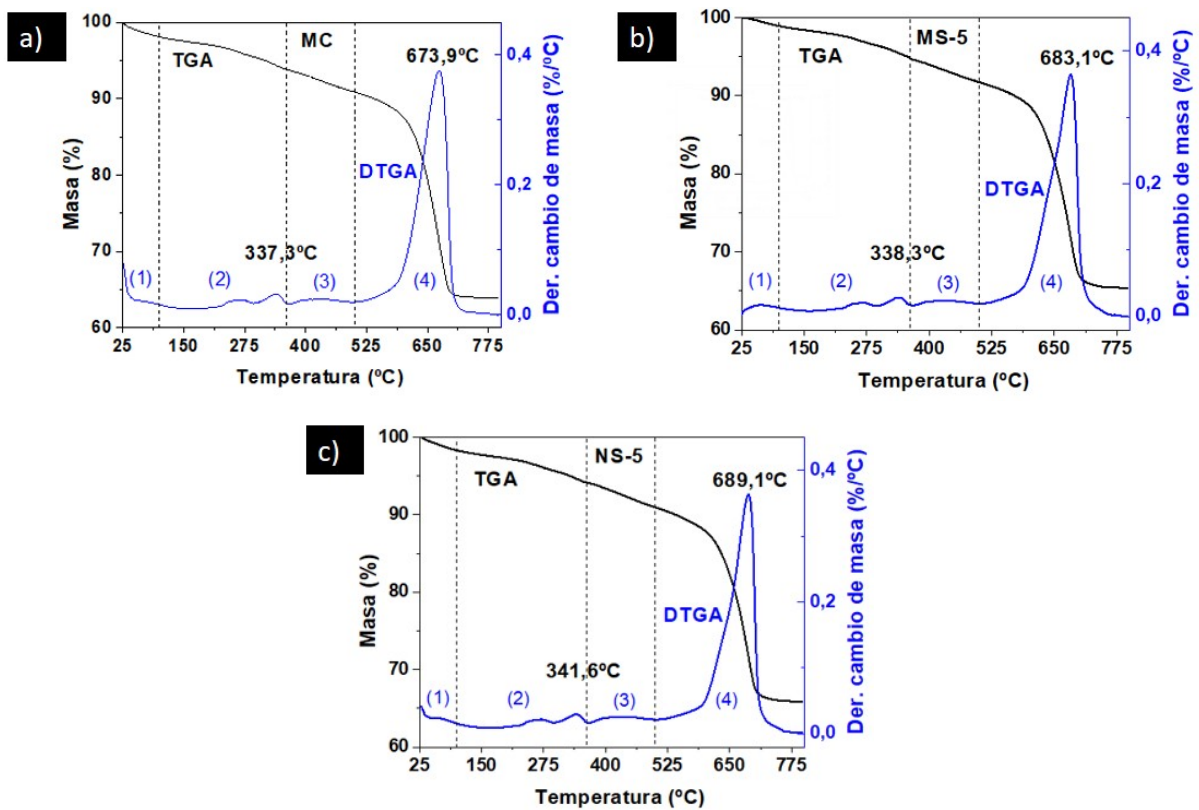


Figura 9-54: Termogramas, a) Muestras control, b) Muestra con 5% de microsíllice, c) Muestra con 5% de nanosíllice.

En la primera etapa que corresponde a la deshidratación del material, la curva muestra una pérdida inicial de masa de 2,5, 1,6 y 2,2% para las muestras MC, MS-5 y NS-5, respectivamente. Este evento se da partir de los 28°C y se relaciona con la eliminación de agua fisisorbida por la porosidad de las muestras, así como el agua enlazada por tensión superficial. A una temperatura mayor a 100°C se registra la pérdida de agua por parte de las principales fases de hidratación del cemento como el gel de tobermorita (115–225 °C), la

etringita (120–130 °C) [190] y la gehlenita (C_2ASH_8) [191]. Adicionalmente, se descomponen las fibras de celulosa [192] y las fibras de PVA y el plastificante de policarboxilato que fue empleado en la formulación utilizada para fabricar las muestras [193]. La degradación de la celulosa se lleva a cabo por medio de su descomposición en pequeñas moléculas y liberación de los volátiles gaseosos como CO y CO₂ [51]. 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 se relaciona con la despolimerización, producto de la reducción del peso molecular [194]. La degradación térmica del PVA se produce a una temperatura inferior de 330°C. En este proceso se eliminó en promedio el 3,1, 3,4 y 3,2 % de la masa total de las muestras MC, MS-5 y NS-5, respectivamente. Esto indica que la muestra que menor porcentaje de pérdida de masa presentó fue MC, lo que puede sugerir que dicha muestra pudiese tener menor cantidad de productos de hidratación como la tobermorita, etringita y gehlenita en comparación con las otras muestras analizadas. En la etapa 3, ocurre la deshidrolización de la portlandita [195], dicha fase se descompone en cal libre y en este proceso se eliminó el 3,5, 3,1 y 2,9% de la masa total de las muestras MC, MS-5 y NS-5, respectivamente. A medida que avanza el proceso de hidratación del material, el hidróxido de calcio se puede combinar gradualmente con el dióxido de carbono del aire circundante para formar carbonato de calcio. Finalmente, en la etapa 4 se descomponen las fases carbonatadas como dolomita y la calcita [195], en esta etapa se eliminó en promedio el 24,6% de la masa total de las muestras. En el proceso de descomposición de estas fases, se libera CO₂ de la matriz de cementicia.

Por otro lado, se observa un leve incremento en el pico de temperatura máxima de descomposición de la portlandita y el carbonato de calcio como se observa en la curva DTGA de la **Figura 9-54b y c**. Esto puede deberse a que hay menor cantidad de esas fases para las muestras MS-5 y NS-5 (ver Tabla 9-17); también, al hecho de que su descomposición puede ser más lenta debido a la adición de sílice. Este fenómeno también ha sido reportado por Biricik y colaboradores [187]. Los productos de hidratación

anteriormente mencionados también fueron encontrados en los análisis de XRD, SEM y FTIR mostrados en las secciones 9.1.1, 9.1.2 y 9.1.3. En la Tabla 9-16 se presentan los valores de las pérdidas de masa para cada una de las zonas identificadas en la descomposición térmica del fibrocemento.

Tabla 9-16: Pérdida de masa para cada una de las zonas de la descomposición térmica del fibrocemento.

Muestra	Pérdida de masa (%)				Residuo
	Evaporación del agua adsorbida	Deshidratación componentes del cemento y Descomposición de fibras poliméricas - plastificante de policarboxilato	Deshidroxilación de la portlandita	Descarbonatación de CaCO ₃	
MC	2.5	3.1	3.5	25.7	64.1
MS-5	1.6	3.4	3.1	24.6	65.6
NS-5	2.2	3.2	2.9	23.6	65.9

La portlandita experimenta descomposición térmica a temperaturas elevadas. El rango de temperaturas en el que ocurre dicha descomposición puede variar dependiendo de las condiciones específicas en las que se encuentra sometido el material; generalmente la descomposición de esta fase comienza en un rango aproximado entre 400°C y 500°C y se completa alrededor de 600-800°C. Durante la descomposición térmica de la portlandita, se libera agua (H₂O) y se forma óxido de calcio (CaO), de acuerdo con la reacción química de la ecuación 9-18:



Este proceso de descomposición de la portlandita es una reacción endotérmica. La liberación de agua y formación de óxido de calcio durante la descomposición térmica de este producto de hidratación puede tener implicaciones en el comportamiento mecánico y propiedades del fibrocemento en condiciones de alta temperatura, como en aplicaciones de construcción sujetas a fuego o exposición a altas temperaturas.

Una vez se descompone el carbonato de calcio (CaCO_3), parte de sus constituyentes se liberan de la matriz cementicia en forma de CO_2 [196]. La reacción química que ocurre durante la descomposición térmica del CaCO_3 se puede representar mediante la reacción química mostrada en **9-19**. Esto implica que el CaCO_3 se descompone en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2) a medida que el material se somete a determinadas temperaturas.



La cantidad de portlandita y de carbonato de calcio presente en la muestra MC, MS-5 y NS-5 se calcula a partir de las curvas TGA mediante las ecuaciones **9-20** y **9-21**. El porcentaje de pérdida de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se determinó en la región entre $370\text{-}525^\circ\text{C}$ [197], mientras que el porcentaje de pérdida de CaCO_3 se determina en la región comprendida entre 570°C y 800°C [198].

$$CH(\%) = WL_{CH} \frac{(\%)*MW_{CH}}{MW_w} \quad \mathbf{9-20}$$

$$CC(\%) = WL_{CC} \frac{(\%)*MW_{CC}}{MW_{CO}} \quad \mathbf{9-21}$$

Donde: WL_{CH} y WL_{CC} representan los porcentajes de pérdida de masa correspondientes de la descomposición térmica de la portlandita y al carbonato de calcio, respectivamente. MW_w , MW_{CH} , MW_{CC} y MW_{CO} son los pesos moleculares del agua (18 g/mol), de la portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (74.01 g/mol), del carbonato de calcio CaCO_3 (100.1 g/mol) y del dióxido de carbono CO_2 (44 g/mol), respectivamente.

En la Tabla 9-17 se muestra el porcentaje de pérdida de masa y cantidad de portlandita y carbonato de calcio de las muestras estudiadas. La muestra control es la que presenta mayor porcentaje de portlandita (14.3%) y de carbonato de calcio (58,5%). Por otro lado, la adición de sílice conlleva a menor presencia de CH y CaCO_3 en las muestras, como se observa en las muestras MS-5 y NS-5 cuyo contenido de CH es 12,9% y 12,2% y de CaCO_3

56,1% y 53,7%, respectivamente. Lo anterior puede indicar que la sílice y, en especial las NPs de sílice, tienen un efecto positivo sobre la reducción de estas fases del fibrocemento. Resultados similares también fueron reportados por Biricik colaboradores [187]. Estos resultados están en concordancia con lo mostrado en el análisis por XRD (sección 9.1.1), donde se observaba una disminución en las intensidades de los picos asociados a la portlandita para las muestras adicionadas con sílice en comparación con la muestra control.

Tabla 9-17: Contenido de portlandita y carbonato de calcio en las muestras de fibrocemento

Muestra	Pérdida de masa entre 370-525°C (%)	Porcentaje de CH ($Ca(OH)_2$) (%)	Pérdida de masa entre 570-800°C (%)	Porcentaje de CC ($CaCO_3$) (%)
MC	3,5	14,3	25,7	58,5
MS-5	3,1	12,9	24,6	56,1
NS-5	2,9	12,2	23,6	53,7

El gel de tobermorita y la portlandita son los dos principales productos de hidratación del cemento; sin embargo, el hidróxido de calcio que es formado a través de la hidratación del cemento no tiene propiedades cementantes y, debido a su morfología, su estructura es relativamente débil y quebradiza, lo que 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 [191]. También, tiene otros efectos negativos tales como: solubilidad en agua y fácilmente lixiviable por disolución; puede reaccionar con sulfatos y cristalizar en forma de dihidrato, dando lugar a procesos de expansión y ruptura y posteriormente a la formación de etringita; y es el primer material en descomponerse a altas temperaturas (600°C). Varios de estos aspectos pueden controlarse con la adición de puzolanas (cenizas volantes, humo de sílice, escoria de hornos, etc.) [93]. No obstante, la portlandita tiene efectos positivos en la matriz cementicia, ya que es la encargada de mantener el pH de la pasta en valores altos (>12) y actuar como una reserva alcalina; por tanto, mantiene a los hormigones armados protegidos contra la corrosión electroquímica. También es positiva en

el caso de hormigones y morteros con áridos calizos, ya que en ellos la adherencia árido-pasta es mayor que en el caso de los áridos silíceos.

Debido a su alta reactividad puzolánica, la adición de sílice favorece al proceso de hidratación en el fibrocemento [199], 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 mecánica, genera densificación en la matriz cementicia y un compactamiento microestructural en el material [13, 16, 48, 49]. Además, la acción de las partículas de sílice disminuye la cantidad de cristales de CH o bien, hace que el tamaño de estos sea menor [107]. Cuando se agrega sílice a la pasta de cemento, el $H_2SiO_4^{2-}$ interactúa 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 [108]. Una menor cantidad de portlandita presente en el material indica una menor alcalinidad en la matriz cementicia (muestras MS-5 y NS-5) en comparación con la muestra control (MC). La alta alcalinidad de la matriz es responsable en la disminución de la durabilidad de las fibras de refuerzo en la matriz cementicia, el uso de aditivos como la sílice como sustitución parcial del cemento, puede ser una solución para disminuir el riesgo de mineralización de las fibras en el material y de esta forma extender su tiempo de vida útil [198].

La disminución del contenido de $CaCO_3$ (calcita) en las muestras MS-5 y NS-5 en comparación con MC, indica el grado creciente de unión entre la sílice y el hidróxido de calcio libre; adicionalmente, también se puede deber a la dificultad de penetración de CO_2 debido a la fuerza de formación de enlaces y la estructura compacta de estas muestras [187]. La calcita ayuda a mejorar la durabilidad del fibrocemento al proporcionar resistencia química y física; además, puede actuar como un agente de refuerzo, aumentando la rigidez y la resistencia a la tracción del fibrocemento. Sin embargo, si su contenido es alto (como en la muestra MC), puede afectar su durabilidad y resistencia en el largo plazo. Esto se debe a que la calcita puede reaccionar con otros componentes del cemento para

formar compuestos menos estables y resistentes, lo que genera estructuras débiles y afecta también la adherencia y la resistencia de la interfaz en la matriz cementicia.

9.2 DENSIDAD Y ABSORCIÓN DE AGUA DE LAS MATRICES CEMENTICIAS

Determinar la densidad y la absorción de agua de las matrices cementicias, es muy importante ya que permite tener un control sobre la calidad del material fabricado y también garantizar que estos valores cumplan con los estándares requeridos para materiales usados la construcción. En las **Figura 9-55** y **9-13** se muestran los valores de la densidad y la absorción de agua para las probetas de fibrocemento adicionadas con diferentes porcentajes de micro y nanopartículas de sílice. De la Figura 9-55, se aprecia que la adición de micro y nanopartículas de sílice va disminuyendo gradualmente la densidad de las probetas, ya que al aumentar el contenido de sílice se llevan a cabo reacciones durante la hidratación de la pasta de cemento para formar productos de hidratación como el silicato de calcio hidratado (C-S-H) y el hidróxido de calcio. Esto va generando cambios estructurales al interior de las muestras, lo cual se puede relacionar con una disminución de la densidad y un aumento en la absorción de agua del material. El C-S-H tiene una estructura porosa y puede contener una cantidad significativa de agua, lo que disminuye la densidad del material. Por otro lado, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es un producto secundario de la hidratación del cemento que se forma en grandes cantidades en las primeras etapas de la hidratación. Este compuesto tiene una densidad más baja que el cemento y también puede disminuir la densidad del material en general [200]. De acuerdo a lo reportado por Senff y colaboradores [185] cuando se incrementaba la cantidad de sílice adicionada en la mezcla, también se generaba un incremento en el contenido de aire que entraba al interior de la matriz, lo que puede explicar esta disminución en el valor de la densidad del fibrocemento. Por otro lado, Heikal y colaboradores [201] reportaron también que incrementar el contenido de sílice generaba una disminución en la densidad aparente debido a la alta reactividad puzolánica de este material. Esto implica que las partículas de sílice demandarán mayor cantidad de agua durante el proceso de hidratación de la pasta, lo que genera un consumo del agua disponible al interior de la matriz cementicia. Dado que la densidad de la sílice ($2,21 \text{ g/cm}^3$) es menor que la del cemento ($3,15 \text{ g/cm}^3$); por lo tanto,

una mayor presencia de este aditivo en la mezcla genera una disminución en la densidad del material.

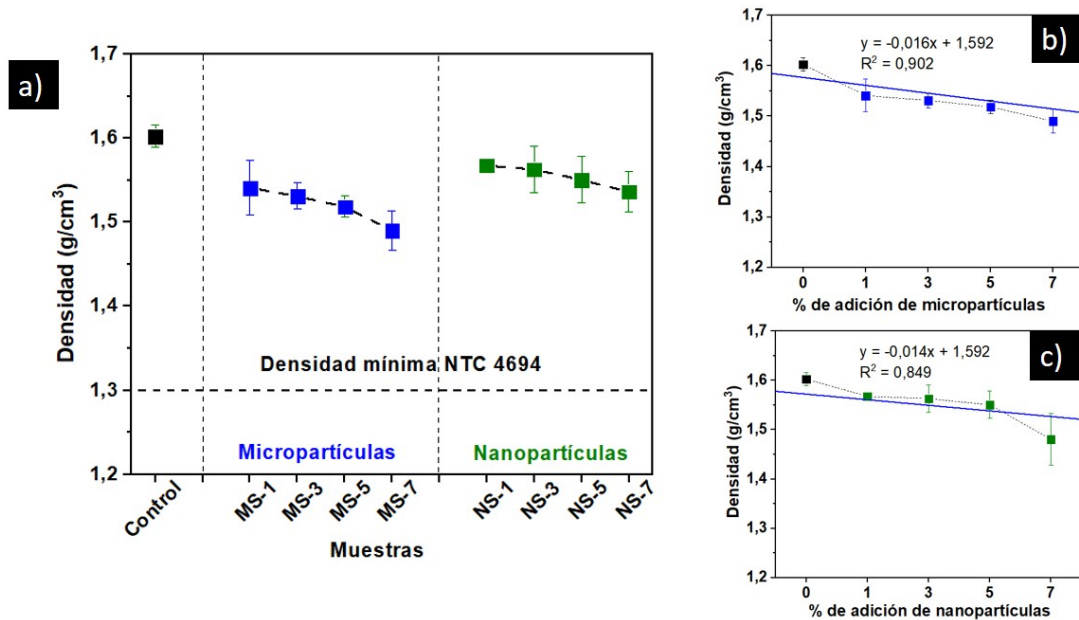


Figura 9-55: a) Densidad de probetas de fibrocemento con diferentes porcentajes de adición de sílice, b) línea de tendencia de la densidad de las muestras adicionadas con microsílíce, c) línea de tendencia de la densidad de las muestras adicionadas con nanosílíce.

En la Figura 9-55**b-c** también se incluyó la línea de tendencia obtenida de la regresión lineal de estos resultados. En cuanto a las muestras adicionadas con microsílíce (Figura 9-55**b**), el intercepto de la ecuación es de 1.59 g/cm³ y representa la densidad de las probetas sin adición de sílice, valor que está aceptado en la ficha técnica de la empresa Toptec y por la NTC 4694: *Fibrocement Corrugated Sheets For Covering and Sheeting* [112]. Esta norma que establece los requisitos para la fabricación y uso de productos de fibrocemento, indica que el valor mínimo de densidad para el fibrocemento es de 1,3 g/cm³, para garantizar que cumplan con las propiedades mecánicas y la durabilidad requeridas como material para la construcción. Este valor es importante porque puede afectar la resistencia, la durabilidad y otras propiedades del producto. Con base en los resultados de la densidad obtenidos se verifica que todas las muestras analizadas en este estudio cumplen con este requisito. Por otro lado, la pendiente de la gráfica que es de -0.016 g/cm³, lo que indica el

valor en que disminuye la densidad de las placas por cada 1% de adición de microsílíce. De igual forma para las muestras adicionadas con nanosílíce (Figura 9-55c), el intercepto es igual a 1.59 g/cm^3 y la pendiente es -0.014 g/cm^3 .

Adicionalmente, se realizó un análisis de varianza ANOVA para determinar si hay diferencias significativas en la densidad de las matrices cementicias en función del tamaño del aditivo y su porcentaje de adición. En la **Tabla A-7.1** del **Anexo 5** se presentan los resultados del diseño factorial de múltiples variables, tomando como variable de respuesta la densidad del fibrocemento. De acuerdo a estos resultados, se evidencia que no hay diferencias significativas en el tipo de aditivo, es decir es estadísticamente similar la densidad de las muestras adicionadas con microsílíce y nanosílíce.

Por otro lado, se verificó que si hay diferencias significativas en cuanto al porcentaje de adición de micro y nanopartículas de sílice adicionado. Para comprobar este resultado se realizó una prueba de comparación de Tukey y los resultados se muestran que el P-valor dio igual a 0,003 ($p < 0,05$), para las muestras adicionadas con microsílíce, y para las muestras con nanosílíce dio igual a 0,046 ($p < 0,05$). Los resultados del análisis de varianza se muestran en el **Anexo 5** en la **Tabla A-7.2** y **Tabla A-7.3**, respectivamente. Estos resultados indican que si hay diferencias significativas en el valor de la densidad del fibrocemento en función del porcentaje de sílice utilizado.

Finalmente, en la **Figura A-7** del **Anexo 5** se muestra la gráfica de superficie de respuesta para la densidad en función del tipo de aditivo y su porcentaje de adición, donde se corrobora que aumentar el porcentaje de adición de sílice conlleva a una disminución en la densidad del material. Finalmente, en el **Anexo 5** se presenta el diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la densidad, adicionalmente se verifican los 3 supuestos de la ANOVA (normalidad de los datos, homocedasticidad e independiencia en las observaciones). Se realizó la prueba de normalidad Shapiro Wilk para los datos de densidad con un nivel de significancia de 0,05, los resultados son mostrados en el **Anexo 5**. Como el valor p fue de 0,34 ($p > 0,05$), por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula y los datos provienen

de una distribución normal. Finalmente, se determinó que el coeficiente de correlación fue de 0,96, lo que soporta estos resultados.

La reducción de la densidad del fibrocemento conlleva a que aumente su porosidad y la absorción de agua del material compuesto. La absorción, es el incremento en la masa del agregado debido a la presencia de agua en los poros del material. En la Figura 9-56a se observa que a mayor porcentaje de adición de sílice, la absorción de las muestras aumenta. En la **Figura 9-56b y c** también se presentó la línea de tendencia obtenida por el método de mínimos cuadrados a partir de los resultados de las medidas de absorción de agua. El intercepto de la ecuación en ambos casos y cuyo valor es de 19.31% representa la absorción de las placas sin adición de sílice, este valor está en concordancia con lo reportado por la ficha técnica de la empresa Toptec y por la NTC 4694: *Fibercement Corrugated Sheets For Covering and Sheating* [112]. Por otro lado, la pendiente de las gráficas que es 0,64% y 0,41%, representa el aumento de la absorción por cada 1% de adición de microsílíce o nanosílíce, respectivamente. Los resultados de absorción para las muestras adicionadas con microsílíce son muy similares a los registrados en las muestras adicionadas con nanosílíce. Adicionalmente, según la NTC 4694, el valor máximo de absorción de agua para los compuestos de fibrocemento es del 25%, para garantizar que cumplan con los requisitos de desempeño necesarios. De acuerdo a los resultados obtenidos de la absorción de agua, todas las muestras estudiadas cumplen con este requisito.

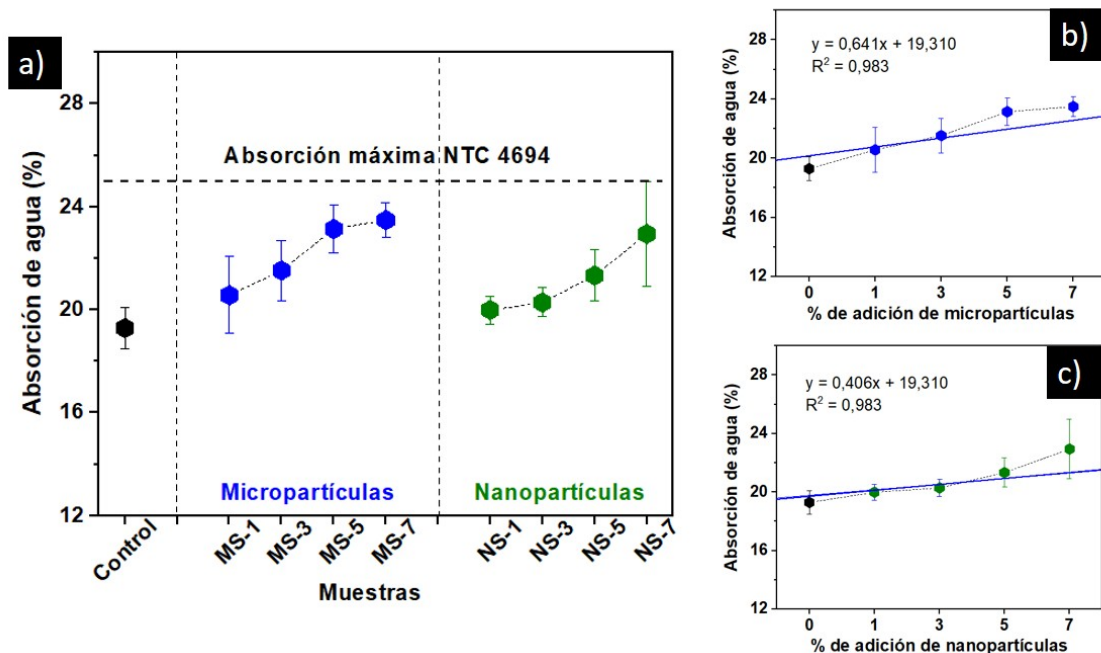


Figura 9-56: a) Absorción de agua de probetas de fibrocemento con diferentes porcentajes de adición de sílice, b) línea de tendencia de la absorción de las muestras adicionadas con microsílíce, c) línea de tendencia de la absorción de las muestras adicionadas con nanosílíce.

Del mismo modo como se analizaron los resultados de la densidad, se realizó un ANOVA para determinar si hay diferencias significativas en la absorción de agua de las matrices cementicias en función del tamaño del aditivo y su porcentaje de adición. En la **Tabla A-8.1** del **Anexo 6** se presentan los resultados del diseño factorial de múltiples variables, tomando como variable de respuesta la absorción de agua del fibrocemento. Los resultados fueron muy similares a lo encontrado en la densidad del fibrocemento, se evidencia que no hay diferencias significativas en el tipo de aditivo, es decir, es estadísticamente similar la absorción de las muestras adicionadas con microsílíce y nanosílíce. Sin embargo, si hay diferencias significativas en cuanto al porcentaje de adición de sílice utilizado. Los resultados de la prueba de Tukey se presentan en la **Tabla A-8.2** y **Tabla A-8.3** del **Anexo 6**. En la **Figura A-11** del **Anexo 6** se muestra la gráfica de superficie de respuesta para la absorción en función del tipo de aditivo y su porcentaje de adición, donde se corrobora que aumentar el porcentaje de adición de sílice conlleva a un aumento en la absorción del

material, alcanzando su valor máximo para las muestras MS-7 y NS-7. Estos resultados obtenidos en la ANOVA son muy similares a los reportados en la densidad, ya que estas dos variables (densidad y absorción) tienden a tener un comportamiento inverso. Finalmente, en el **Anexo 6** se presenta el diagrama de Pareto de efectos de estandarizados para la absorción de agua del material, adicionalmente se verificaron los 3 supuestos de la ANOVA. Se realizó la prueba de normalidad Shapiro Wilk para los datos de absorción con un nivel de significancia de 0,05, los resultados mostrados en el **Anexo 6**. Como el valor p fue de 0,061 ($p < 0,05$): se rechaza la hipótesis nula) se deduce que los datos provienen de una distribución normal. Finalmente, Se determinó que el coeficiente de correlación fue de 0,934, lo que soporta estos resultados.

9.3 MEDIDA DEL MÓDULO DE ROTURA Y MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LAS MATRICES CEMENTICIAS

Cuando un compuesto a base de cemento es sometido a flexión, se forman microfisuras y macrofisuras que, finalmente, conducen a la falla del material. Determinar del módulo de rotura (MOR) es fundamental para obtener información sobre la carga máxima que puede soportar el fibrocemento antes de fisurarse [202]. Otro parámetro mecánico que también se pueden obtener a partir de este ensayo, es el módulo de elasticidad (MOE). La **Figura 9-57** muestra la variación del MOR y MOE del fibrocemento a los 28 días de hidratación del material con respecto al porcentaje de micro y NPs de sílice adicionado. Para fines comparativos, los resultados se contrastaron con una muestra de control MC (sin aditivos).

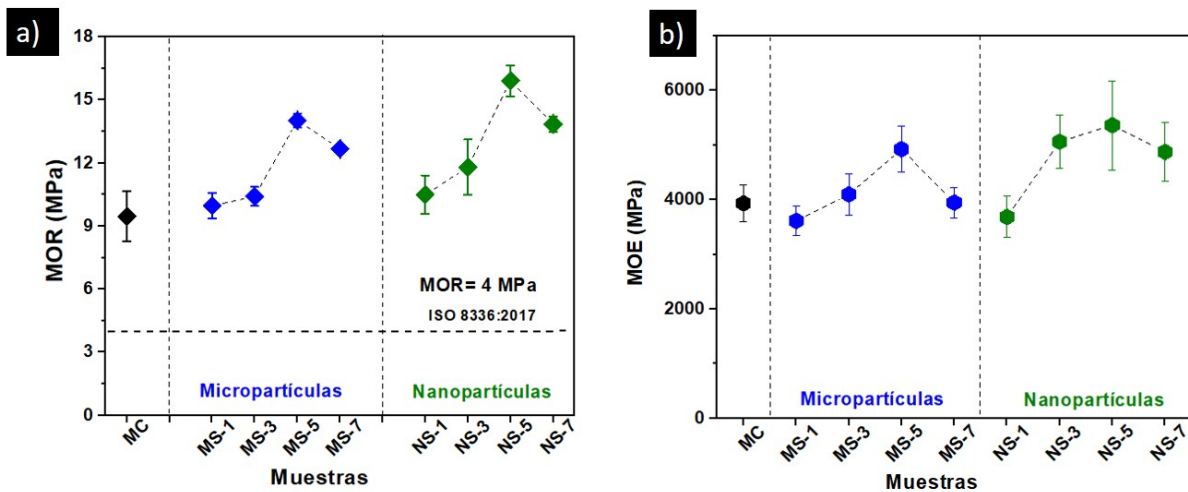


Figura 9-57: a) Módulo de rotura, b) Módulo de elasticidad de las muestras de fibrocemento

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 9-57, se observa que al agregar sílice se presenta una mejora en el MOR y el MOE del fibrocemento respecto a la muestra control. Añadiendo 1%, 3%, 5% y 7% de microsilíce se consigue una mejora del MOR del 5,2%, 9,9%, 48,1% y 33,8% respectivamente, y añadiendo 1%, 3%, 5 % y 7% de NPs se produce una mejora del 10,8%, 19,8%, 71,6% y 46,2% respectivamente, en comparación con MC. Por otro lado, añadiendo 3%, 5% y 7% de microsilíce se consigue una mejora del MOE del 4,13%, 25,19% y 0,33% respectivamente, y añadiendo 3%, 5 % y 7% de NPs se produce una mejora del 28,69%, 36,35% y 23,96% respectivamente, en comparación con MC. No se evidencia una mejora con 1% de adición de micro y nanosilíce. Esto puede deberse a que el 1% de adición de sílice puede resultar ser una adición muy baja como para lograr un efecto en el MOE.

La microsilíce y, especialmente, las NPs de sílice pueden ofrecer ventajas excepcionales cuando se utilizan en materiales a base de cemento. De acuerdo a Tobón y colaboradores [94], este aditivo, mejora la resistencia al impacto, la ductilidad, la resistencia a la flexión, la resistencia a la compresión, la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad, la tenacidad, la permeabilidad, resistencia al ataque por sulfatos, la reología, también acelera la hidratación y mejora la trabajabilidad de la mezcla en húmedo del fibrocemento. De acuerdo a los valores del MOR y MOE, se obtienen una mayor mejora cuando se adicionan

NPs que cuando se adicionan micropartículas; y es claro que el porcentaje de adición óptimo en ambos casos fue del 5%. Adicionar una mayor cantidad de sílice (por ejemplo 7%) no tuvo un efecto de mejora en las propiedades mecánicas, este hecho se analizará más adelante.

Una mayor mejora en las muestras adicionadas con NPs se puede deber a los siguientes efectos:

- El efecto de empaquetamiento de las partículas de sílice ultrafinas, ya que actúan como sitios de nucleación y promueve el crecimiento de cristales de productos de hidratación para favorecer la formación de C-S-H adicional. También acelera el consumo de C_3S (alita) mejorando la microestructura de la zona de transición interfacial (ITZ) [203]. La disminución de la alita se observó en el análisis por XRD en la sección 9.1.1.
- Las NPs de sílice tienen un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 25 nm, que es aproximadamente 1000 veces más fino que la partícula de cemento promedio de 20 μm ; es decir, presenta una alta área de superficie efectiva y su alta actividad química dan como resultado un aumento en la cantidad de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ durante el proceso de activación en la etapa inicial del fraguado del material. Este hecho favorece la reacción puzolánica entre la sílice y el hidróxido de calcio para formar silicato de calcio [204].
- Limitar la lixiviación del hidróxido de calcio producido durante la reacción de hidratación entre el agua y el cemento. La sílice puede reaccionar con los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los cuales están ubicados en la zona de transición interfacial entre la pasta de cemento endurecida y los agregados [205], lo que favorece a un aumento en la producción de productos de hidratación como el gel de tobermorita (C-S-H). Este gel llena los espacios vacíos mejorando la densidad de la ITZ y el enlazamiento entre los agregados y la matriz cementicia (como se observó en el análisis por SEM, en la sección 9.1.2), lo que conlleva a una mejora de las propiedades mecánicas del material [107]. En la **Figura 9-58** se presenta la reacción puzolánica entre las nanopartículas de sílice con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar un gel C-S-H [129].
- Durante la reacción puzolánica, los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son absorbidos, lo que reduce el contenido y el tamaño de estos cristales, durante este proceso se acelera las tasas de

disolución de C_2S y C_3S y se promueve la hidratación del cemento favoreciendo la formación del silicato de calcio hidratados y aluminosilicatos de calcio, que son de los principales productos de hidratación del cemento y aportan a su resistencia mecánica. Estos cambios en las fases de C_2S y C_3S y la aparición de C-S-H fueron observados en el análisis por XRD en la sección 9.1.1. La portlandita tiene un efecto negativo sobre la durabilidad de los materiales a base de cemento, debido a su pH tan alto; por consiguiente, si se reduce su contenido se puede mejorar la durabilidad de los materiales a base de cemento.

- A nivel morfológico se mejora el enlazamiento interfacial entre los agregados y partículas de cemento. De acuerdo a Land y colaboradores [206] cuando se agregan NPs de sílice en la mezcla de cemento, la reacción puzolánica en la superficie de sílice forma sitios de nucleación para el C-S-H, lo que conlleva a una densificación de la matriz cementicia y una mejora en su resistencia.
- Actúan como nano-filler en los espacios intersticiales dentro de la pasta de cemento para mejorar la microestructura en la matriz y la ITZ, mejora la fluidez de la pasta y también disminuye su porosidad, lo que conlleva a una mejora de la resistencia mecánica del material compuesto después de 28 días de hidratación [102]. La pasta de cemento sin adición de sílice no es del todo densa y, las partículas de cemento y los otros aditivos que no están completamente hidratados no pueden llenar completamente los poros internos de la matriz. Cuando se adiciona sílice de un tamaño muy fino (por ejemplo nanométrico), pueden llenar los poros generando un refinamiento microestructural y, posteriormente, liberar más agua libre, lo que aumenta la fluidez de la pasta [207]. En la **Figura 9-59** se representa el efecto filler de la sílice entre los espacios vacíos de los granos de cemento.

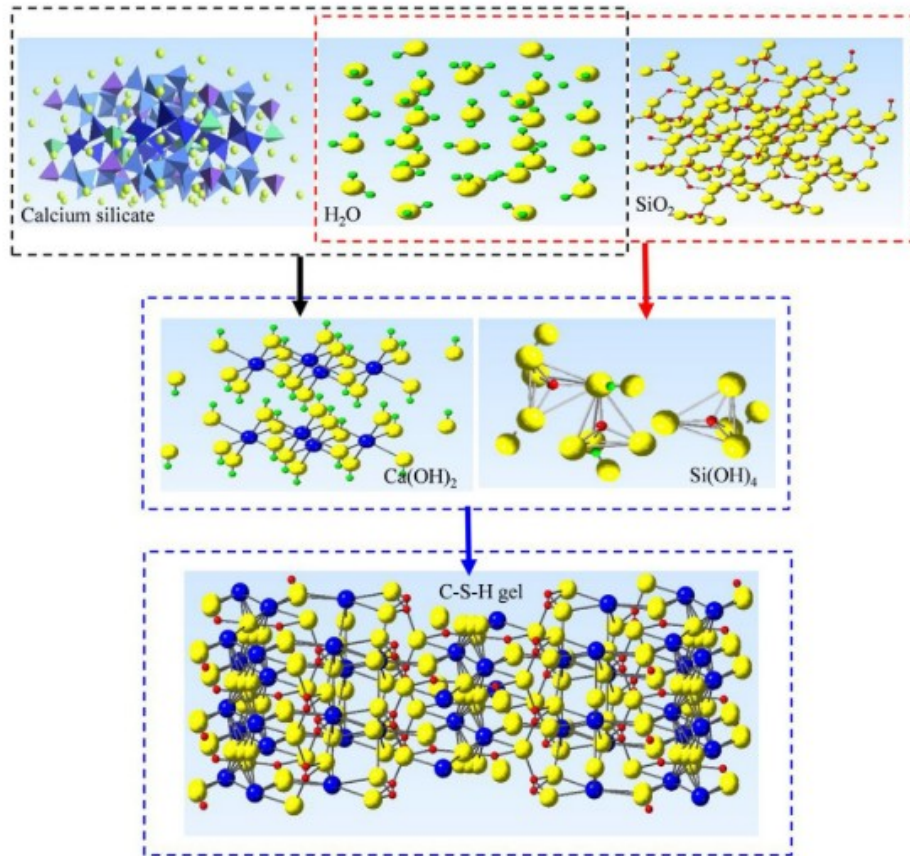


Figura 9-58: Mecanismo de reacción entre las nanopartículas y el hidróxido de calcio.
Tomado de [129]

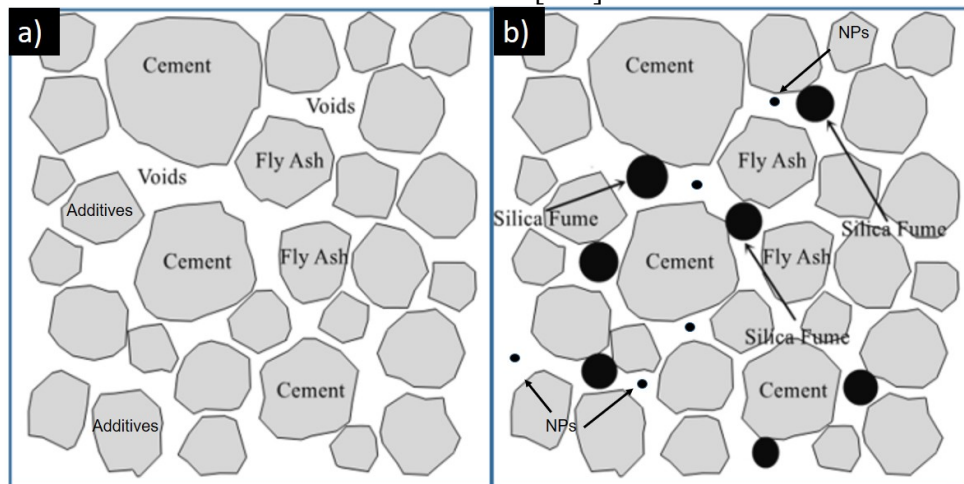
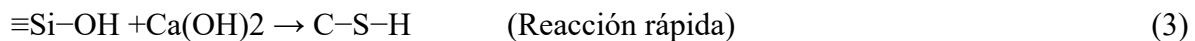
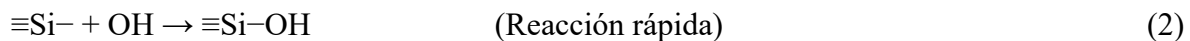
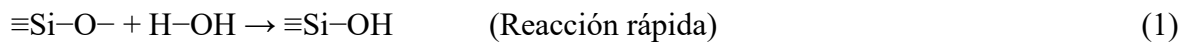


Figura 9-59: Efecto filler de la sílice en la pasta de cemento, a) cemento sin adición, b) cemento adicionado con sílice. Adaptado de [207].

El área de superficie específica de las NPs ($148.19 \pm 2.88 \text{ m}^2/\text{g}$) es mucho mayor que la micropartículas ($1.15 \pm 0.11 \text{ m}^2/\text{g}$), esto demuestra que las NPs tienen un área superficial casi 100 veces más grande [176], por lo tanto la reacción puzolánica entre la sílice y la portlandita dependerá de los átomos de la superficie del aditivo.

Desde un punto de vista químico, las NPs de sílice tienen muchos enlaces insaturados $\equiv\text{Si-O-}$ y $\equiv\text{Si-}$ en la superficie, es decir, se encuentran en un estado termodinámicamente más inestable que las micropartículas de sílice. La reacción entre SiO_2 y el Ca(OH)_2 (paso 3 de la reacción), se lleva a cabo de forma rápida y la mejora en las propiedades mecánicas de los compuestos a base de cemento se logran a edades tempranas. La reacción ocurre de la siguiente manera, de acuerdo a lo reportado por Qing y colaboradores [203]:



Las reacciones mencionadas anteriormente (paso (1) y (2)) son rápidas y sus productos son los grupos silanol (Si-OH), este modo vibracional fue encontrado mediante FTIR (sección 9.1.3). Estos grupos se forman cuando las NPs de sílice secas entran en contacto con el agua. Las NPs contienen muchos centros de silicio que reaccionan con las partículas de cemento. La reacción puzolánica entre las NPs y los cristales de Ca(OH)_2 (paso 3) y el efecto de nucleación de las NPs entre los productos de hidratación, contribuyen significativamente al desarrollo del gel tobermorita que es uno de los principales productos de hidratación del cemento y le confiere armazón interna y aporta en el desarrollo de la resistencia mecánica del fibrocemento, como se mencionó anteriormente [186].

Por otro lado, la microsílice 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:



(4)



(5)

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) en la matriz cementicia es más lento que el paso (1) de la reacción de las nanopartículas. Son los efectos superficiales de las partículas nanoestructuradas los que pueden acelerar los tiempos de curado y el proceso de hidratación en el fibrocemento. La nanosílice puede proporcionar muchos más sitios de nucleación para los productos de hidratación que la microsílice, por lo que su adición aumenta las fuerzas de enlace entre la interfaz de pasta-agregado, lo que mejora la estructura de la matriz cementicia de forma más efectiva en edades tempranas de curado [208].

Por otro lado, cuando una cantidad apropiada de sílice es adicionada al fibrocemento, estas llenan los espacios vacíos entre las partículas de cemento y pueden liberar el agua libre en estos espacios, aumentando así la fluidez de la pasta de cemento. Sin embargo, el MOR y el MOE de las muestras se vio afectado por la adición de micro y nanosílice al 7 %, debido a que el valor de ambos módulos para MS-7 y NS-7 fueron menores en comparación con las muestras MS-5 y NS-5. El exceso de sílice (en este caso un 7%) debe ir acompañado de ajustes en la demanda de agua en la mezcla para asegurar que las muestras no sufran excesiva autodesecación y agrietamiento y, además, este exceso de partículas serán difíciles de dispersar uniformemente a lo largo de todo el material [35], su efecto de floculación producirá grandes agregados, que no pueden llenar el espacio vacío entre las partículas de cemento y, como resultado, se forma una área débil en el fibrocemento que reduce su rendimiento mecánico.

Las partículas adsorben una cantidad considerable de agua libre durante el proceso de hidratación, la consistencia de la pasta de cemento aumenta rápidamente, lo que resulta en la aglomeración de las partículas de cemento y reduce su fluidez [129] y, en consecuencia, se disminuye su resistencia. Balapour y Shih reportaron observaciones similares [209], [204]. Para resolver este inconveniente en la consistencia de la pasta del cemento durante la preparación de las probetas, se hicieron ajustes en la cantidad de agua requerida para las muestras adicionadas con NPs de sílice como se mencionó en la sección 6.3.

Adicionalmente, se realizó un análisis de varianza ANOVA para determinar si hay diferencias significativas en el MOR y MOE de las matrices cementicias en función del tamaño del aditivo y su porcentaje de adición. En la **Tabla A-9** y **Tabla A-10** del **Anexo 7** se presentan los resultados del diseño factorial de múltiples variables tomando como variable de respuesta el módulo de rotura y el módulo de elasticidad del fibrocemento, respectivamente. De acuerdo a estos resultados se evidencia que hay diferencias estadísticas significativas en el tipo de aditivo y en el porcentaje de adición sobre las dos propiedades analizadas. En la **Figura A-15** del **Anexo 7** se presentan las gráficas de superficie de respuesta para el MOR y el MOE en función del tipo de aditivo y su porcentaje de adición. Con base en estos resultados, de nuevo se corrobora que aumentar el porcentaje de adición de sílice conlleva a un aumento la resistencia mecánica del material, alcanzando su valor máximo para un porcentaje de adición del 5% (muestras MS-5 y NS-5). Finalmente, en el **Anexo 7** se presenta el diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el análisis del MOR y MOE del fibrocemento. Adicionalmente, se verificaron que los datos cumplieran los 3 supuestos de la ANOVA. Se realizó la prueba de normalidad Shapiro-Wilk para los datos del MOR y MOE del material con un nivel de significancia de 0,05 y los resultados son mostrados en las **Figuras A18 a y b**. Como el valor p en este caso fue de 0,335 y 0,064 para el MOR y el MOE, respectivamente ($p > 0,05$: se rechaza la hipótesis nula) se concluye que los datos provienen de una distribución normal. También se determinó que el coeficiente de correlación fue de 0,985 y 0,969 para el MOR y el MOE, respectivamente, lo que soporta estos resultados.

Por otro lado, se realizó el Test LSD (Least significant difference) de Fisher que es un test de comparaciones múltiples y compara las medias de los t niveles de un factor después de haber rechazado la Hipótesis nula de igualdad de medias mediante la técnica ANOVA. En este caso se toma como factor del experimento el porcentaje de adición de sílice igual al 5% y como niveles de este factor se tomaron los dos tipos de aditivos (micro y nano). Este test se realizó con nivel de confianza de 95%. Esta prueba sólo se aplicó a las propiedades obtenidas de los ensayos mecánicos, ya que las propiedades físico-químicas como la densidad y absorción de agua no presentaron diferencias estadísticas significativas entre el

tipo del aditivo usado como se mostró anteriormente. Este test se basa en la creación de un valor común (un umbral) basado en un test de la t de Student y analiza todas las diferencias entre medias de los niveles establecidos (en este caso el tipo del aditivo). Las diferencias que estén por encima de este umbral, indicarán una diferencia de medias significativa y las diferencias que estén por debajo, indicarán una diferencia no significativa [146]. Para este análisis, se propuso como hipótesis nula: si hay diferencias estadísticas significativas en las propiedades mecánicas en función del tipo de aditivo y como hipótesis alternativa se propone que no hay diferencias estadísticas significativas en las propiedades mecánicas en función del tipo de aditivo. En este sentido se analizarán las muestras que presentaron mejor desempeño mecánico, es decir las muestras adicionadas con 5% de micro y nanopartículas de sílice.

En las **Tablas A-11** y **A-12** se muestran los resultados de la prueba LSD para el módulo de ruptura y el módulo de elasticidad de las matrices cementicias. En cuanto a los resultados del MOR (**Tabla A-11**), se observa que el valor $p=0,03<0,05$; por lo tanto, no se rechaza la hipótesis nula, es decir si hay diferencias significativas en el MOR de las muestras MS-5 y NS-5. En cuanto a los resultados del MOE (**Tablas A-12**), el valor $p=0,571>0,05$ conlleva a rechazar la hipótesis nula, es decir no hay diferencias significativas en el MOE de las muestras MS-5 y NS-5.

En la **Figura A-19** se presentan las gráficas de intervalos para el MOR y el MOE en función del tipo de aditivo. Con base en los resultados mostrados en la **Figura A-19a**, se corrobora de nuevo el aumento en el valor de esta propiedad en las muestras adicionadas con NPs de sílice en comparación con las muestras adicionadas con micropartículas de sílice. Por otro lado, en la **Figura A-19b** se evidencia que, en promedio, el MOE de las muestras NS-5 es levemente mayor que el de las muestras MS-5; sin embargo, no hay diferencias estadísticas significativas como se demostró anteriormente. Este hecho podría deberse a que el módulo de elasticidad del fibrocemento es una medida de la rigidez del material y depende principalmente de la matriz cementicia, las fibras utilizadas y en menor medida de las propiedades de los aditivos (carbonato, sílice, bentonita) utilizados en la

formulación de la mezcla. Las micropartículas y nanopartículas de sílice suelen actuar como aditivos finos y reactivos que mejoran las propiedades de este material a un nivel microestructural. Si bien estos cambios microestructurales pueden influir indirectamente en el MOE, su efecto generalmente no es significativo en comparación con otros factores que son más influyentes, como la relación agua-cemento, la calidad de los agregados y el diseño de la mezcla. Además, la proporción de sílice adicionada en este caso es relativamente pequeña en comparación con la cantidad utilizada de cemento, lo que reduce su influencia en el MOE. En el **Anexo 7** se presentan las tablas de comparaciones de parejas de Fisher y las gráficas con los intervalos de las comparaciones de las medias para el MOR y MOE del fibrocemento.

9.4 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE LAS MATRICES CEMENTICIAS

Otro parámetro mecánico importante al momento de caracterizar los compuestos a base de cemento es la resistencia a la compresión y se define como la capacidad para soportar una carga por unidad de área. Los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión, se pueden utilizar para fines de control de calidad y para estimar la resistencia del fibrocemento en diferentes estructuras. En la **Figura 9-60** se muestran los resultados de la resistencia a la compresión de las matrices cementicias en función del porcentaje de adición de micro o nanopartículas de sílice.

De acuerdo a los resultados mostrados en la **Figura 9-60**, se observa que al agregar sílice se presenta una mejora la resistencia a la compresión del fibrocemento respecto a la muestra control. Para un porcentaje de adición de microsílíce al 1%, 3%, 5% y 7% se consigue una mejora de la resistencia a la compresión del 18,88%, 27,54%, 37,97% y 19,56% respectivamente, y para una adición de NPs del 1%, 3%, 5 % y 7% se presenta una mejora del 22,39%, 32,39%, 26,85% y 2,29% respectivamente, en comparación con MC. Esto indica que las muestras MS-5, NS-3 y NS-5 son las que mayor resistencia a la compresión presentaron. Sin embargo, cuando el porcentaje de adición es superior al 5%, hay una disminución en el valor de la resistencia a la compresión como sucedió en las muestras MS-7 y NS-7, por lo que este porcentaje de adición (7% w/w) no es considerado como el nivel

óptimo para maximizar la resistencia mecánica del fibrocemento. Como se mencionó anteriormente aumentar el contenido de sílice debe ir acompañado de un ajuste del agua adicionada a la mezcla y la dosis de plastificante, para garantizar que las muestras no sufran una autodesecación y agrietamiento excesivos. Por otro lado, el uso de una mayor cantidad de cantidad de sílice puede reducir la resistencia a la compresión de estos compuestos en lugar de mejorarla, esto coincide con lo reportado por Byung y colaboradores [210].

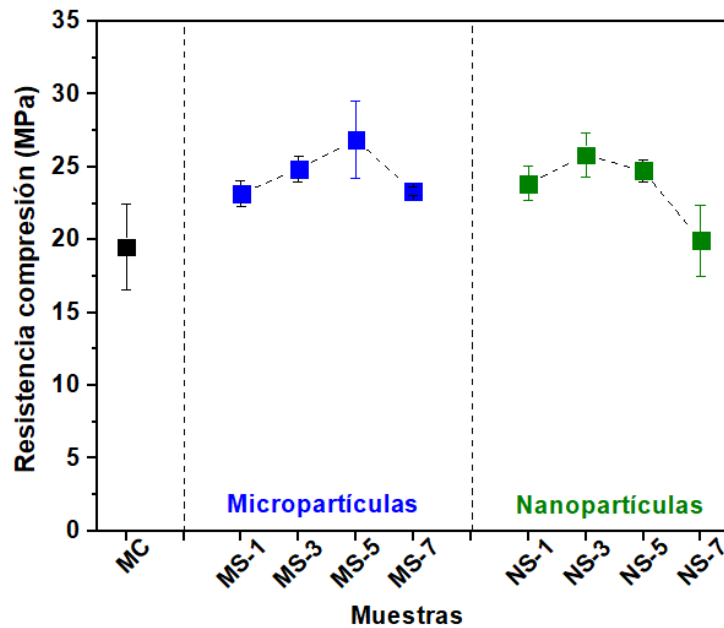


Figura 9-60: Resistencia a la compresión de matrices cementicias reforzadas con diferentes porcentajes de sílice.

De nuevo se corrobora el efecto positivo de adicionar sílice en el material, esto se debe a la continua hidratación y formación de cantidades de silicato de calcio hidratado y aluminosilicatos (principal fuente de la resistencia a la compresión) [29]. Estos productos se acumulan en los poros abiertos disponibles para formar un cuerpo de estructura cerrada más compacto y conforme se va hidratando la pasta de cemento, los cristales individuales se van uniendo entre sí para formar una estructura continua de gel de tobermorita, como se observó en las imágenes SEM mostradas en la sección 9.1.2. Como ya se mencionó anteriormente, la sílice actúa como relleno para mejorar la microestructura y como un activador para promover la reacción altamente puzolánica y actúa como un efecto de nucleación. Heikal y colaboradores [186] demostraron que la adición de sílice en sistemas

cementosos aumenta el desarrollo de resistencia mecánica, especialmente en edades tempranas de hidratación (28 días), estos autores sugieren también que existe una mayor formación de C–S–H a partir de CH por reacción puzolánica en las matrices cementicias adicionadas con sílice en comparación con la muestra control (MC) sin materiales puzolánicos.

Adicionalmente, se realizó un análisis de varianza ANOVA para determinar si hay diferencias significativas en la resistencia a la compresión de las matrices cementicias en función del tamaño del aditivo y su porcentaje de adición, en la **Tabla A-15 del Anexo 8** se presentan los resultados del diseño factorial de múltiples variables. De acuerdo a estos resultados se evidencia que, en promedio la resistencia a la compresión del fibrocemento adicionado con microsílíce es similar que la del adicionado con nanopartículas; sin embargo, si hay diferencias estadísticas significativas en el porcentaje de adición de sílice utilizado, el cual alcanza su valor máximo para las muestras MS-5 y NS-5 como se muestra en la superficie de respuesta de la **Figura A-21 del Anexo 8**. Estos resultados son muy similares a los reportados en el MOR y el MOE de la sección **9.3**.

De acuerdo al análisis estadístico realizado, no se observaron diferencias significativas en el tamaño de aditivo utilizado sobre la resistencia a la compresión. Un resultado similar se observó con el MOE (ver sección **9.3**) y esto podría deberse, como se mencionó anteriormente, a la cantidad adicionada de sílice en la mezcla y al mecanismo de refuerzo. Los cambios microestructurales inducidos por la adición de sílice pueden no resultar en mejoras significativas en la resistencia a la compresión, ya que esta propiedad está más relacionada con la resistencia intrínseca de la matriz cementicia y de la calidad de los agregados utilizados en la formulación. Otro aspecto puede estar relacionado con la interacción de la sílice y los otros componentes de la mezcla, ya que estas interacciones pueden influir en el desempeño final del material, pero pueden propiciar cambios importantes en la resistencia a la compresión del material. Por lo tanto, aunque las adiciones de micro o nanosílíce pueden mejorar algunas propiedades como el módulo de ruptura, su influencia directa en la resistencia a la compresión y el módulo de elasticidad no es tan evidente.

Finalmente, en el **Anexo 8** se presenta el diagrama de Pareto de efectos de estandarizados para el análisis de la resistencia a la compresión del fibrocemento, adicionalmente se presentan las gráficas que verifican los 3 supuestos de la ANOVA. Se realizó la prueba de normalidad Shapiro Wilk para los datos de la resistencia a la compresión del material, los resultados mostrados en el **Anexo 8** verifican que los datos provienen de una distribución normal, ya el valor p fue mayor a 0,10 y el coeficiente de correlación fue de 0,973.

9.5 ENVEJECIMIENTO DEL FIBROCEMENTO Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y FISICOQUÍMICAS

Los ensayos de envejecimiento acelerado aplicados en el fibrocemento permiten evaluar su durabilidad, estimar su comportamiento en condiciones externas, así como estimar la calidad del material. Este tipo de ensayos, permiten proyectar su rendimiento a largo plazo en aplicaciones de la construcción. Por otro lado, permiten simular las condiciones a las que el fibrocemento estará expuesto durante su tiempo de servicio, como la exposición a la radiación UV, cambios de temperatura, humedad, exposición a CO₂ y otras sustancias corrosivas.

Desde un punto de vista de la calidad del producto, los ensayos de envejecimiento acelerado también permiten detectar posibles defectos o problemas en su composición o fabricación. Esto es esencial para asegurar que el fibrocemento cumple con las normativas y especificaciones técnicas aplicables, y garantizar su calidad y rendimiento en el tiempo.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del módulo de rotura y las propiedades fisicoquímicas del fibrocemento en función de los ciclos de envejecimiento acelerado definidos en esta investigación (0, 15, 30 y 40 ciclos).

9.5.1 Análisis morfológico del fibrocemento envejecido

En la Figura 9-61 se presenta el análisis de la microestructura de las superficies de las muestras para investigar el efecto del envejecimiento en la degradación de la fibra de celulosa, las imágenes fueron tomadas a un aumento de 93X.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede constatar que las muestras que no fueron sometidas al procedimiento de envejecimiento (tal como se representa en la Figura 9-61 a y

c), exhiben una superficie notablemente más compacta y homogénea. Además, es posible discernir un adecuado entrelazamiento entre las fibras y la matriz, acompañado de una escasa presencia de porosidad superficial. Bajo estas condiciones, la fibra aún permanece sin indicios de mineralización en la superficie o defecto causado por la corrosión. Por otro lado, luego de 40 ciclos de envejecimiento (Figura 9-61 **b y d**), se observan fibras de celulosa en la superficie de la muestra, también se encuentran espacios y desprendimientos alrededor de las fibras. Lo anterior puede deberse a la contracción por secado tanto de la matriz de cemento como de la fibra y a la degradación alcalina que sufren estas fibras. Esto indica que el entrelazamiento de las fibras con la matriz se ha ido disipando gradualmente en algunas zonas del material. Adicionalmente, se observan poros en la superficie. Wei y colaboradores [211] reportaron resultados similares en fibras de sisal (utilizadas como refuerzo de matrices cementicias sometidas a envejecimiento. Si bien el deterioro luego de 40 ciclos se evidencia en las muestras, este es más visible en la muestra control (Figura 9-61**b**). Este hecho puede estar indicando que la adición de sílice podría retardar el deterioro de las matrices.

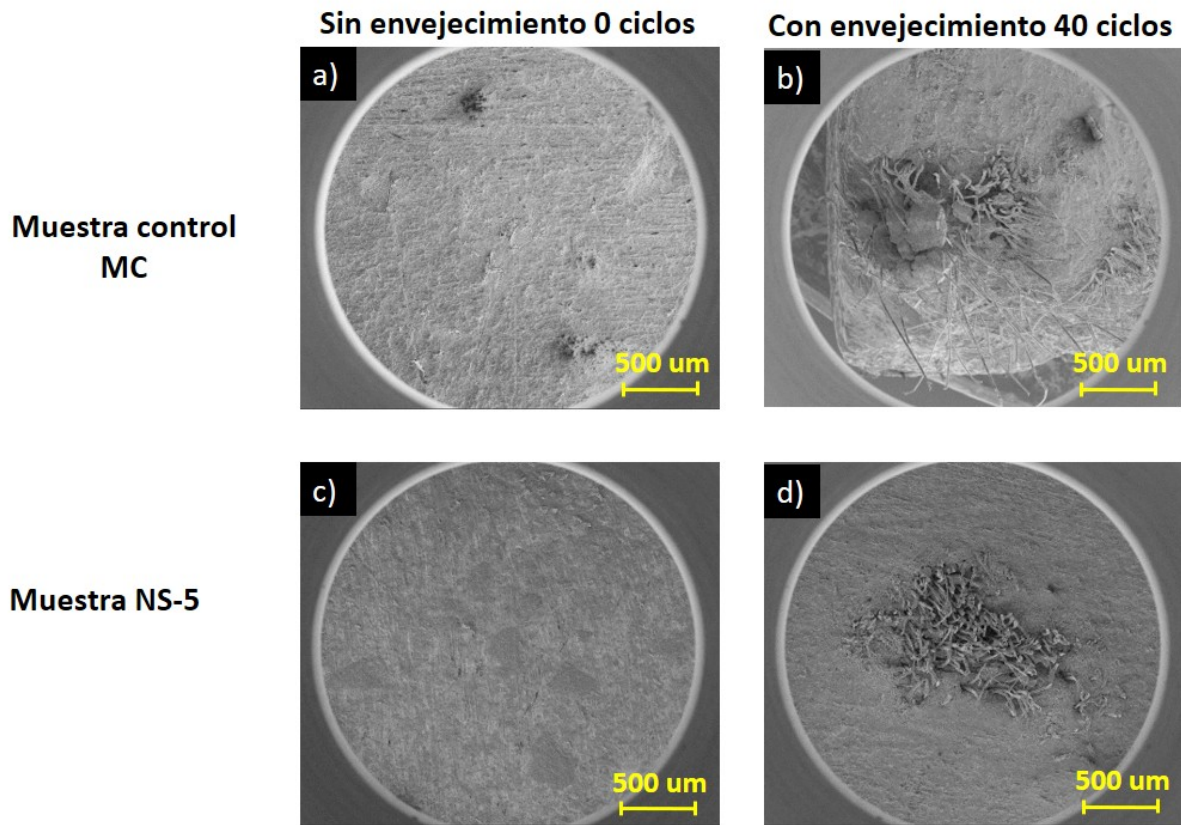


Figura 9-61: Morfología del fibrocemento a 93X, a) Muestra control sin envejecimiento, b) Muestra control con envejecimiento a 40 ciclos, c) Muestra con 5% de NPs de sílice sin envejecimiento, d) Muestra con 5% de NPs de sílice con envejecimiento a 40 ciclos.

El efecto del envejecimiento acelerado, simulando condiciones climáticas de calor y lluvia genera un desgaste sobre el fibrocemento. La lluvia puede provocar la erosión de su superficie, especialmente si está compuesto por materiales menos resistentes o densos (como las fibras de celulosa). La acción repetida de condiciones de lluvia puede llevar a una disminución gradual de la superficie y causar un desgaste visible, lo que en principio afectaría la apariencia del material. Adicionalmente, el calor y la lluvia pueden favorecer la segregación de sales disueltas hacia la superficie del material, lo cual se reconoce por la formación de elementos de color blanco sobre la superficie de las matrices cementicias. Este fenómeno se conoce como eflorescencia. Es posible que estos depósitos afecten la apariencia del material y causar un desgaste adicional. Los cambios repetidos de

temperatura debido al calor y la lluvia pueden generar tensiones térmicas en el fibrocemento, lo que aumenta el riesgo de agrietamiento superficial. Todos estos factores contribuyen a un deterioro de las propiedades morfológicas y mecánicas del material (como se muestra en la sesión **9.5.5**).

Para una vista más detallada de la superficie de las fibras de celulosa y de su entrelazamiento con la matriz cementicia, en la Figura 9-62 se presentan las micrografías de las muestras estudiadas a un aumento de 500X. De nuevo, en las muestras no envejecidas (Figura 9-62 **a y c**) se observa que las microfibras de celulosa conservan su morfología y presentan una superficie lisa, también se sigue presentando el adecuado entrelazamiento con la matriz cementicia en algunas zonas muy puntuales del material. Por otro lado, en las muestras sometidas a 40 ciclos de envejecimiento (**Figura 9-62 b y d**), las fibras presentan un desgaste superficial, así como una textura de mayor rugosidad. También, es notoria la presencia de zonas en donde se ha perdido la interconexión con la matriz cementicia y se observa una mayor porosidad en estas muestras.

La exposición prolongada al calor y la humedad puede provocar el hinchamiento y degradación de las fibras de celulosa. El agua de lluvia puede penetrar en las fibras y causar cambios en su estructura, lo que afecta negativamente su resistencia y capacidad de refuerzo. Dado que microfibras de celulosa proporcionan resistencia, cohesión y refuerzo mecánico al fibrocemento, su envejecimiento puede debilitar la capacidad del material para soportar cargas y tensiones mecánicas. Otro hecho, se relaciona con la alcalinidad de la matriz cementicia, lo que genera lixiviación y degradación de las fibras, lo que también afecta el desempeño mecánico del fibrocemento. Cuando las fibras naturales se exponen a un entorno cementoso, la hemicelulosa y la lignina se eliminan fácilmente por la erosión alcalina del cemento, mientras que los iones de calcio del cemento se depositan fácilmente en la cavidad de la fibra [212]. Como se observa en la **Figura 9-62 b y d**, sobre la superficie de las fibras envejecidas, se presentan unos depósitos que pueden relacionarse con iones de calcio. Según Li y colaboradores [212], la alta alcalinidad de la matriz cementicia provoca la fragilización y la mineralización de las fibras, debido a que los productos de hidratación, como C-S-H y portlandita, se infiltran gradualmente en la pared celular, esto conlleva a una disminución significativa de sus propiedades de tracción.

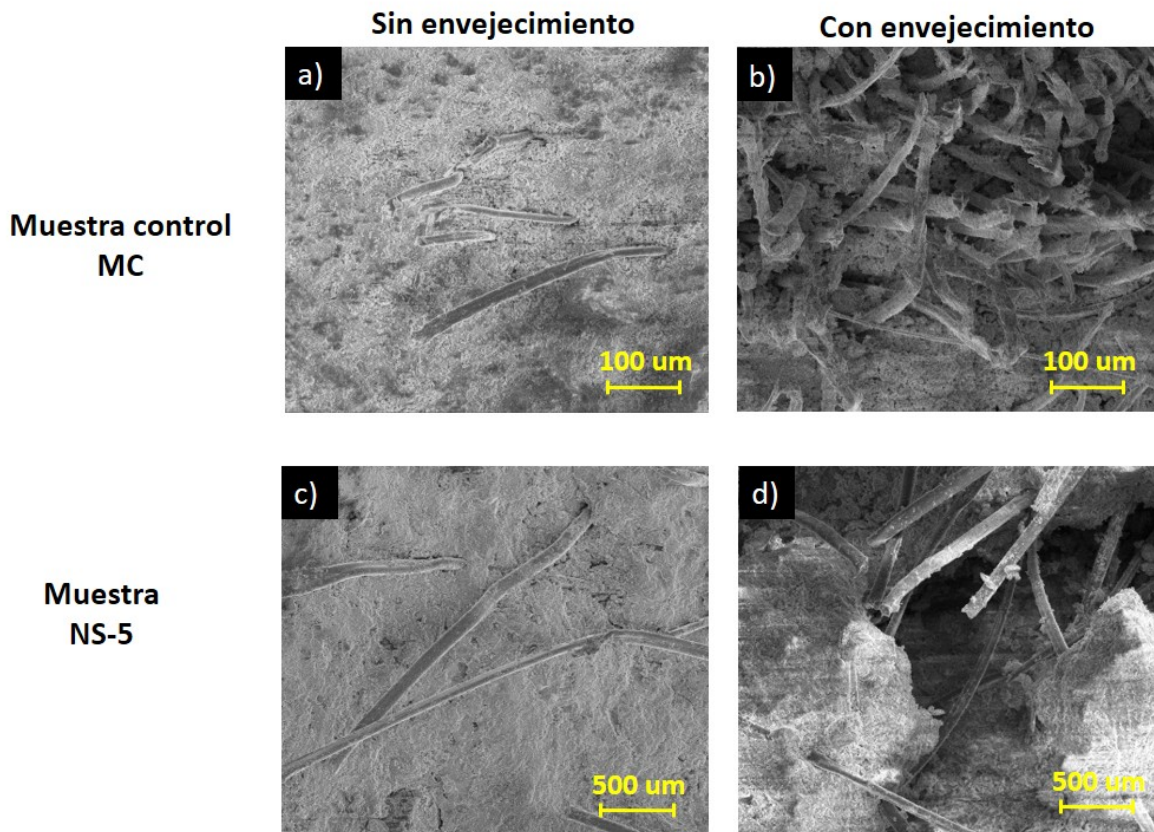


Figura 9-62: Morfología del fibrocemento a 500X, a) Muestra control sin envejecimiento, b) Muestra control con envejecimiento a 40 ciclos, c) Muestra con 5% de NPs de sílice sin envejecimiento, d) Muestra con 5% de NPs de sílice con envejecimiento a 40 ciclos.

Wei y colaboradores [211] plantearon un modelo de degradación alcalina de las fibras naturales en el cemento, este proceso fue propuesto en una serie de cuatro pasos que se muestran en la Figura 9-63. Las etapas son: i) Degradación de la lignina y un porcentaje de hemicelulosa, este efecto expone las fibras de celulosa en la fase sólida de la matriz cementicia. ii) Continúa la degradación de la hemicelulosa, lo que reduce la integridad de la pared celular y la estabilidad de las fibras. iii) Las microfibrillas de celulosa comienzan a dispersarse en la solución de poros de la matriz. iv) Finalmente, se produce falla de las microfibrillas de celulosa, que es causada por hidrólisis alcalina de regiones amorfas, lo que conduce a la degradación completa de la fibra natural. Este proceso se asemeja al reportado durante la hidrólisis alcalina y el proceso de blanqueamiento para la obtención de microfibras de celulosa a partir de la cascarilla de arroz (ver sección 6.1).

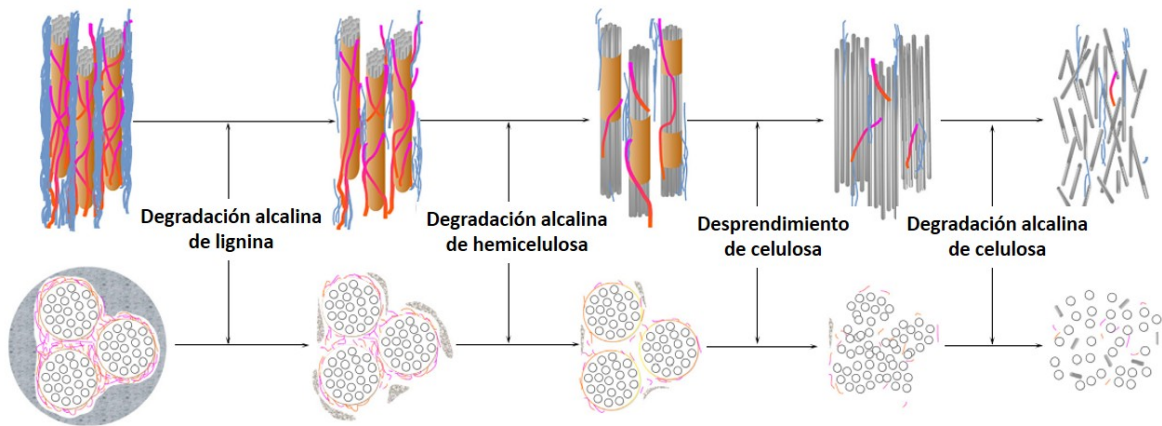


Figura 9-63: Representación del proceso de degradación alcalina de las fibras naturales en la matriz cementicia. Adaptado de [211].

Las fibras (celulosa y PVA) que se incorporan en la mezcla de fibrocemento propician un puente a través de las grietas que se pueden presentar en el material aun cuando este se encuentre fresco. Después de que se endurece el fibrocemento, la fibras proporcionan mayor resistencia en el pos-agrietamiento. Por otro lado, uno de los papeles que juegan dichas fibras se relaciona con la capacidad para absorber energía antes de la falla y capacidad de resistir gran deformación a edades tempranas (aun cuando la pasta está en estado fresco), lo cual impide que se presente grietas en el material en su primera etapa de curado [213].

Las interacciones fibra-matriz (como se muestra en la Figura 9-64a) juegan un papel relevante en las propiedades mecánicas del fibrocemento. Estas propiedades incluyen la resistencia a la compresión, flexión y tensión, el módulo de elasticidad, la tenacidad a la fractura por deformación última, resistencia sísmica y de impacto, ductilidad y durabilidad [213].

Evaluar el comportamiento del enlace fibra-matriz implica medir la carga de extracción por tracción uniaxial y el deslizamiento durante la extracción de fibras de la matriz cementosa. Esta prueba proporciona información importante sobre la unión fibra-matriz dado que simula el desprendimiento y la extracción de las fibras como se muestra en la Figura 9-64b. Debido a las no linealidades asociadas con la distribución del esfuerzo cortante fibra-matriz

a lo largo del eje de las fibras, particularmente para aquellas deformadas, la prueba de extracción de fibra permite evaluar la eficiencia de las fibras. El ancho de apertura de la boca de la grieta se define como el deslizamiento total de la fibra, incluidos los efectos de elongación y enderezamiento. En esta investigación se utilizó un método indirecto para evaluar la fuerza de unión fibra-matriz, por medio de la determinación de la resistencia a la flexión del compuesto se puede conocer indirectamente dicha fuerza de unión [213]. El deterioro progresivo del mecanismo de anclaje de estas fibras (ver **Figura 9-62 b y d**) puede inducir la falla del material, incluso con menores cargas o esfuerzos.

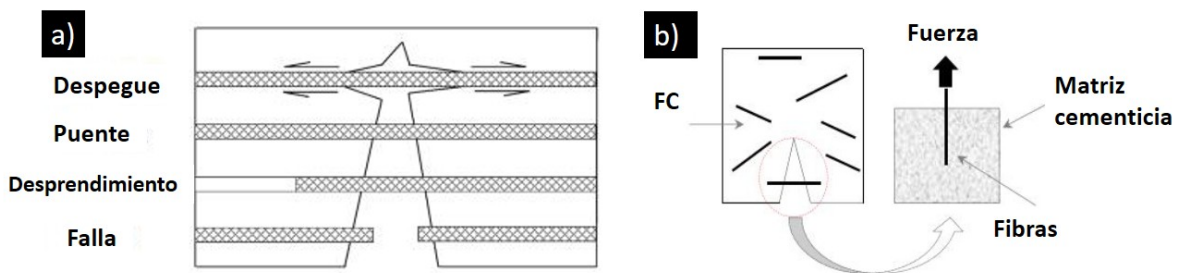


Figura 9-64: a) Mecanismos de interacción entre la matriz cementicia y las fibras, b) Modelado físico del desprendimiento y extracción de fibras mediante prueba de extracción de fibras. Adaptado de [213]. Donde FC: Fibrocemento

De acuerdo con los resultados, el paso del tiempo y la exposición a diversos ciclos de envejecimiento promueve cambios en las condiciones de adhesión, esto conlleva a una menor resistencia en comparación con las muestras no envejecidas. Esta hipótesis se corrobora a partir del análisis mecánico, como se mostrará más adelante (sección 9.5.5).

Para reducir los efectos del envejecimiento por calor, lluvia y carbonatación de las fibras de celulosa se pueden aplicar recubrimientos protectores (pintura, impermeabilizantes, entre otros). Un mantenimiento adecuado y la protección contra la exposición prolongada a condiciones climáticas extremas puede coadyuvar a prolongar la vida útil y el rendimiento del fibrocemento reforzado con fibras de celulosa. Otra alternativa implica la modificación química de las fibras, lo cual implica recubrimientos, procesos de copolimerización o tratamientos químicos. Algunos métodos para modificar físicamente las fibras son el texturizado, tratamientos con plasma, con luz ultravioleta (UV) o procesos térmicos [212], entre otros.

De acuerdo con los resultados alcanzados, es posible concluir que la adición de sílice también tiene efectos positivos en la durabilidad de estas fibras. La nanosílice puede neutralizar parte de la alcalinidad del cemento e incrementar la adhesión fibra-matriz. Las fibras de celulosa son higroscópicas, lo que significa que pueden absorber y retener agua. La adición de sílice puede reducir la porosidad y permeabilidad del material, lo que disminuye la cantidad de agua que las fibras de celulosa pueden absorber. Esto ayuda a proteger las fibras de la degradación causada por la humedad y la exposición al agua. Las fibras pueden verse afectadas por reacciones álcali-sílice, que puede debilitar su estructura y provocar su degradación. La adición de sílice al cemento reduce la probabilidad de que esta reacción ocurra [129].

Finalmente, en la Figura 9-65 se muestra las micrografías obtenidas a 20000X. A esta magnificación se pueden observar algunos productos típicos de hidratación del fibrocemento, los cuales también fueron identificados mediante XRD (ver sección 9.5.3). En esta sección se presentan las imágenes obtenidas de las muestras sometidas a 40 ciclos de envejecimiento. La morfología de las muestras sin envejecimiento fueron analizadas en la sección 9.1.2. En la Figura 9-65a se presenta la morfología de la muestra control, donde se observan algunas microfisuras, también se observa la presencia de la alita (A). En la Figura 9-65b se observa portlandita (P), cuya morfología en forma hexagonal y el gel de tobermorita (C-S-H) formando una matriz continua.

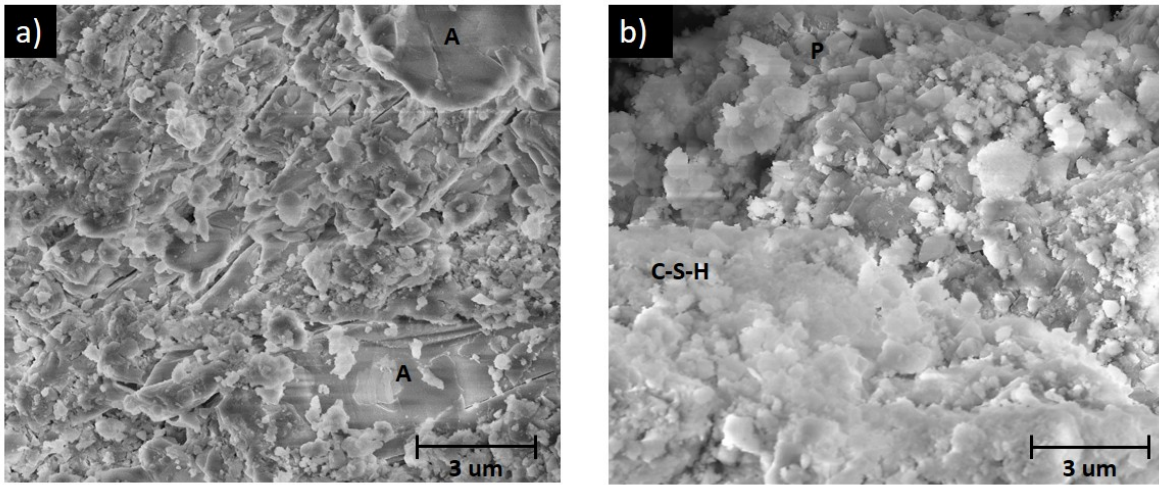


Figura 9-65: Morfología de las muestras de fibrocemento con 40 ciclos de envejecimiento a 20000 aumentos, a) Muestra control MC, b) Muestra con 5% de adición de NPs de sílice NS-5. Donde A: Alita, C-S-H: Gel de tobermorita.

9.5.2 Análisis vibracional por FTIR del fibrocemento envejecido

En la **Figura 9-23** se presentan los análisis FTIR de las muestras sometidas a envejecimiento acelerado. Para propósitos comparativos, en esta sección, se analizan la muestra sin envejecimiento (negro), la muestra con 30 ciclos (rojo) y la muestra con 40 ciclos (azul). Cabe destacar que, todos los espectros se encuentran normalizados para fines comparativos de sus intensidades.

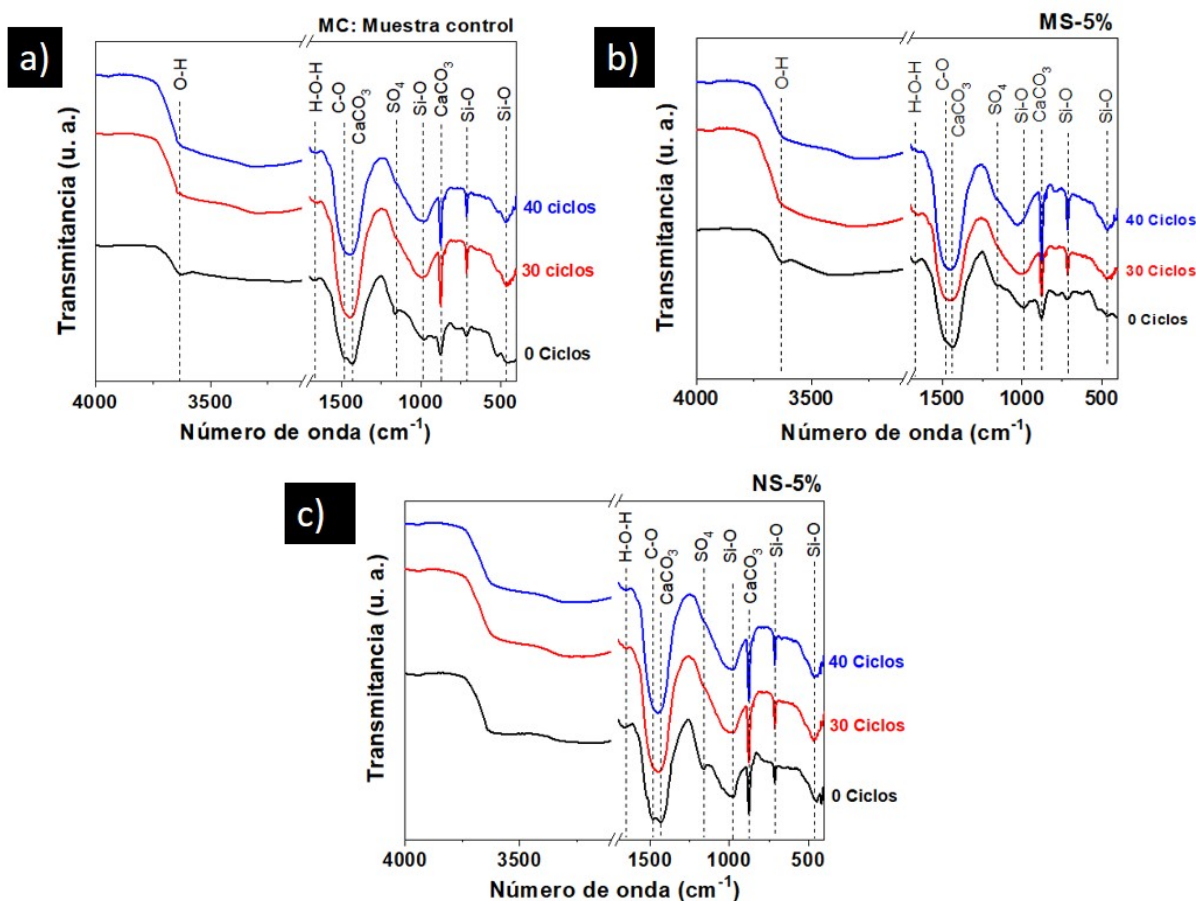


Figura 9-66: Espectros FTIR de las muestras de fibrocemento sometidas a proceso de envejecimiento a 0, 30 y 40 ciclos, a) MC, b) MS-5 y c) NS-5.

De acuerdo con los resultados, las muestras presentan espectros FTIR muy similares, lo cual indica la presencia de grupos funcionales similares. En este sentido, se encontraron modos vibracionales asociados a la vibración de flexión de H–O–H del agua, presentes en los silicatos de calcio hidratados y aluminosilicatos (C–S–H y C–A–S, respectivamente) en 1671 cm^{-1} . Las bandas del carbonato de calcio en el rango de $1400\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ y $892\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ también fueron observadas.

Los compuestos de sílice muestran sus principales bandas de absorción entre 800 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} . Específicamente, se observó la vibración γ_3 de estiramiento asimétrico de Si–O presente en el C–S–H localizado entre $926\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ [214]. Por otro lado, la aparición del pico de absorción entre $970\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ se debe a la sílice polimérica y está relacionada con la aparición de bandas de vibración de flexión del agua en 1500 cm^{-1} . Esto implica la

formación de hidrato de silicato de calcio que es una fase que confiere resistencia mecánica al fibrocemento. Adicionalmente en 456 cm^{-1} y $\sim 795\text{ cm}^{-1}$ se observaron bandas asociada a las vibraciones de flexión del silanol Si-O, lo que indica también cambios significativos en la naturaleza de las fases de silicato de calcio, como resultado de la polimerización del SiO_4 [214].

El análisis de la descomposición del C-S-H por medio de FTIR basado en las bandas de absorción asociadas al SiO_2 puede ser complicado, debido a la superposición de varias señales [215]. La banda debido al estiramiento de SiO_2 , en alrededor de 988 cm^{-1} , se corre hacia valores más elevados de número de onda cuando se somete el material al proceso de envejecimiento acelerado. En este caso, esta banda se localiza en 1113 cm^{-1} . En la **Figura 9-67a** se presenta el corrimiento de esta banda para la muestra adicionada con 5% de micropartículas de sílice con 0, 30 y 40 ciclos de envejecimiento. Kapeluzsna [215] sugirió que este corrimiento es debido al decrecimiento de relación Ca/Si, el cual es un efecto de la descomposición del C-S-H. La posición de esta banda depende de la relación Ca/Si, este cambio también es evidencia del progreso de la carbonatación. Resultados similares fueron reportados por Ashraf y colaboradores [214].

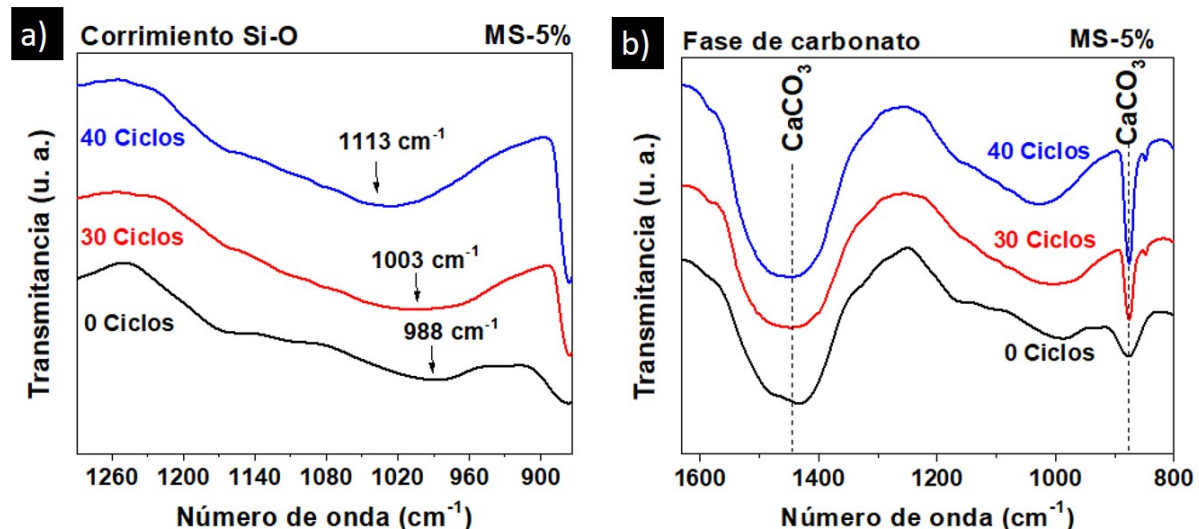


Figura 9-67: a) corrimiento de la banda Si-O debido a la carbonatación en la muestra MS-5, b) comparación de la intensidad de las bandas asociadas al carbonato de calcio en la muestra MS-5.

La banda ubicada en 1412 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento y flexión en el plano de los enlaces C–O de CH y CaCO_3 , son resultantes de la reacción entre Ca(OH)_2 y CO_2 llevada a cabo durante el envejecimiento del material. De acuerdo con Biricik [187] y Vanoutrive [216], la intensidad de esta banda está relacionada con la proporción y la profundidad de carbonatación, principalmente en las muestras con 30 y 40 ciclos de envejecimiento, el área del pico en esta región es un indicador semicuantitativo del grado de carbonatación, donde los picos más grandes muestran vibraciones más fuertes, lo que implica más CaCO_3 en la muestra. Este hecho se puede comprobar con el incremento de la intensidad de las bandas asociadas al carbonato de calcio 1412 cm^{-1} y 876 cm^{-1} como se muestra en la Figura 9-67b. De acuerdo con Tang y colaboradores [188], los agregados presentes en la matriz cementicia pueden sufrir retracción por carbonatación y agrietamiento interno durante el proceso de carbonatación, lo que lleva a la reducción de la resistencia del material, como se mostrará más adelante. Adicionalmente, el modo vibracional localizado en $3641\text{--}3642\text{ cm}^{-1}$, se relaciona con la vibración de estiramiento O-H de la portlandita, el cual no fue identificado en las muestras con adición de NPs. También ha desaparecido para las MC y MS-5 con 30 y 40 ciclos de envejecimiento. Esto se debe a que, durante la carbonatación, el CO_2 (utilizado en el ciclo de envejecimiento) reacciona con los grupos hidroxilo (OH) de la portlandita disuelta en la matriz del cemento, de esta reacción surge CaCO_3 y agua H_2O (ver Tabla 9-18). A medida que el proceso de carbonatación avanza, la cantidad de portlandita va disminuyendo gradualmente, lo que se traduce en la disminución del grupo funcional O-H ($\sim 3642\text{ cm}^{-1}$) [188]. Por otro lado, van apareciendo bandas características de los enlaces C-O y C=O presentes en los carbonatos formados. Steiner reportó que las condiciones de humedad son un factor determinante para la cinética de reacción en cemento, es decir, el grado de conversión de Ca(OH)_2 puede aumentar con el incremento de la humedad relativa. La carbonatación se caracteriza por una reacción de disolución-precipitación y según Steiner [215], la disolución de Ca(OH)_2 en la superficie adsorbida en agua puede ser el paso que controla la velocidad.

La portlandita trae efectos positivos al fibrocemento, ésta actúa como una reserva alcalina que protege a este material frente a los ambientes y agentes químicos agresivos. La

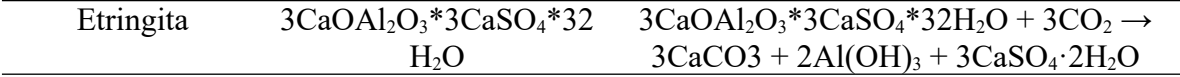
disminución de este producto de hidratación puede generar en el fibrocemento pérdida de resistencia y durabilidad debido a que se pierde, en parte, la capacidad de soportar cargas mecánicas [93]. Adicionalmente, el decrecimiento en la cantidad de portlandita puede alterar la microestructura del fibrocemento, llevando a un aumento de porosidad del material, así como a una disminución de la densidad.

Las bandas entre 1143 y 1180 cm^{-1} debida a los hidratos de etringita y a las vibraciones de estiramiento del monosulfato presentaron una importante disminución de su intensidad para las muestras sometidas a 40 ciclos de envejecimiento. Esta banda puede disminuir de tamaño a medida que se amplía el tiempo de curado o el tiempo de servicio del material, esto puede indicar una menor presencia de etringita en estas muestras [187].

En el fibrocemento expuesto a un alto grado de carbonatación, la etringita puede desaparecer o sufrir cambios significativos debido a la reacción con el dióxido de carbono. La reacción química de la etringita ocurrida durante la carbonatación se muestra en la **Tabla 9-18**. La etringita se convierte en carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, y sulfato de calcio dihidratado. Por otro lado, el dióxido de carbono disuelto en el agua forma ácido carbónico (H_2CO_3), que puede atacar la etringita y provocar su disolución. Los iones liberados en la disolución pueden reaccionar con otros componentes del cemento para formar nuevos compuestos, como los mencionados anteriormente. Como ya se mencionó anteriormente, la carbonatación reduce el pH de la matriz cementicia debido a la formación de ácido carbónico y la disolución de compuestos alcalinos, como la portlandita. Esta disminución del pH puede alterar el equilibrio químico en la matriz del cemento y favorecer la descomposición de la etringita [217].

Tabla 9-18: Reacciones de carbonatación de los principales minerales hidratados presentes en el cemento. Adaptado de [217]

Componentes	Fórmula química	Reacción de carbonatación
Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Silicato de calcio hidratado	$(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$	$(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z + x\text{CO}_2 \rightarrow x\text{CaCO}_3 + y\text{SiO}_2 + t\text{H}_2\text{O} + (z-t)\text{H}_2\text{O}$
Silicato tricalcico	3CaO SiO_2	$3\text{CaO SiO}_2 + 3\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
Silicato dicalcico	2CaO SiO_2	$2\text{CaO SiO}_2 + 2\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$



9.5.3 Análisis estructural del fibrocemento envejecido

Por medio de difracción de rayos X se identificaron cambios estructurales de las fases presentes en fibrocemento sometido a envejecimiento acelerado. En la Figura 9-68 se presentan los resultados del análisis estructural de las muestras MC, MS-5 y NS-5 para 0, 15 y 30 40 ciclos de envejecimiento. En los resultados se identificaron las fases constituyentes del cemento como el cuarzo, belita, etringita, alita portlandita, tobermorita y carbonato de calcio. Las líneas punteadas indican la localización del pico de difracción asociado a cada una de estas fases.

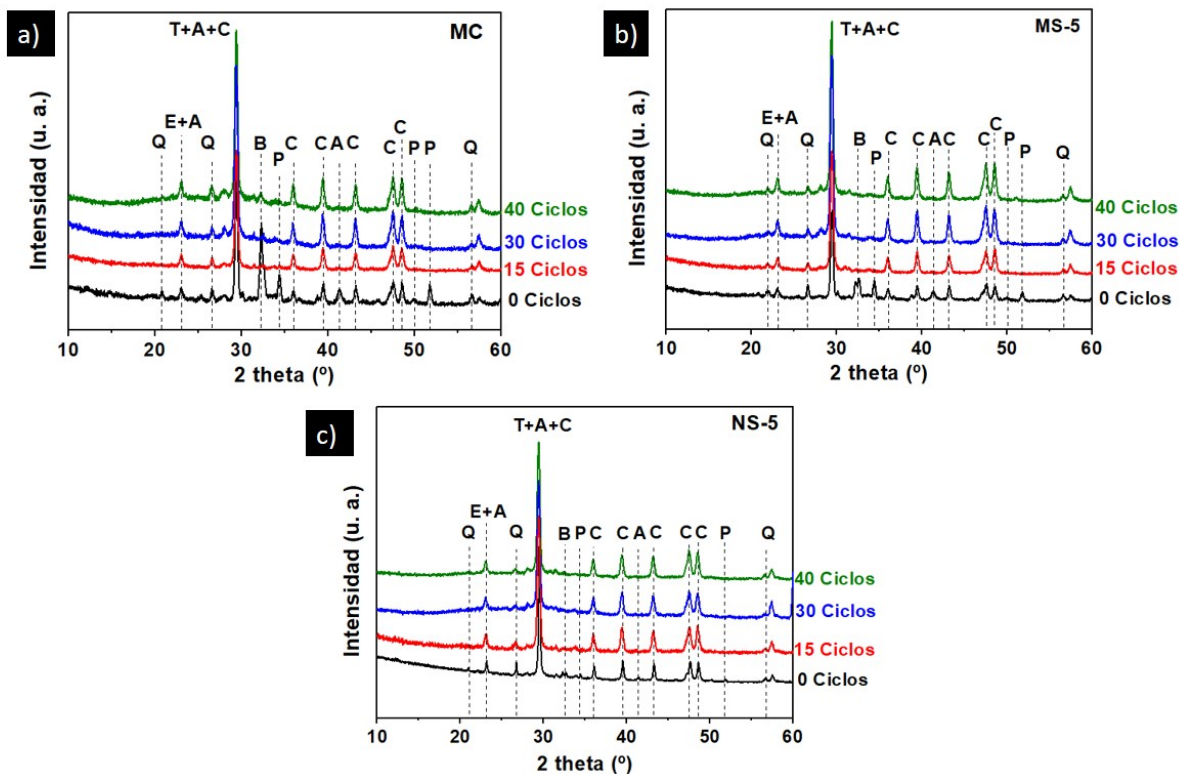


Figura 9-68: Análisis estructural de las muestras de fibrocemento con 0 y 40 ciclos de envejecimiento acelerado, a) MC, b) MS-5 y c) NS-5. Donde: A: Alita, B: Belita, C: Calcita, E: Etringita, P: Portlandita, Q: Cuarzo y T: Tobermorita.

Las muestras analizadas presentaron resultados muy similares, lo que indica la presencia de las mismas fases en el fibrocemento, confirmando la conclusión obtenida de los resultados de FTIR. Sin embargo, se identificaron algunos cambios en las intensidades de algunos picos de difracción, esto puede deberse al proceso de hidratación del material y a la

carbonatación a la cual fueron sometidas las muestras durante el proceso de envejecimiento.

La Figura 9-68a muestra la estructura de la muestra control para 0, 15, 30 y 40 ciclos de envejecimiento, donde se observan los picos asociados a: belita ($2\theta = 32,27^\circ$), alita ($2\theta = 41,29^\circ$) y portlandita ($2\theta = 34,41^\circ, 50,02^\circ, 51,77^\circ$). Es notoria la disminución de la intensidad en función del número de ciclos de envejecimiento. Por otro lado, los picos asociados al carbonato de calcio ($2\theta = 35,87^\circ, 39,46^\circ, 43,13^\circ, 47,38^\circ$ y $48,47^\circ$) incrementaron su intensidad conforme se aplicaban los ciclos de envejecimiento. Para una mejor visualización de este fenómeno, en la **Figura 9-69** se presenta solo la región donde se observaron los cambios de intensidad de las fases mencionadas, en este caso se mostraron los resultados para la muestra MS-5. Resultados similares fueron encontrados para las muestras MC y NS-5 (**Figura 9-68a y c**).

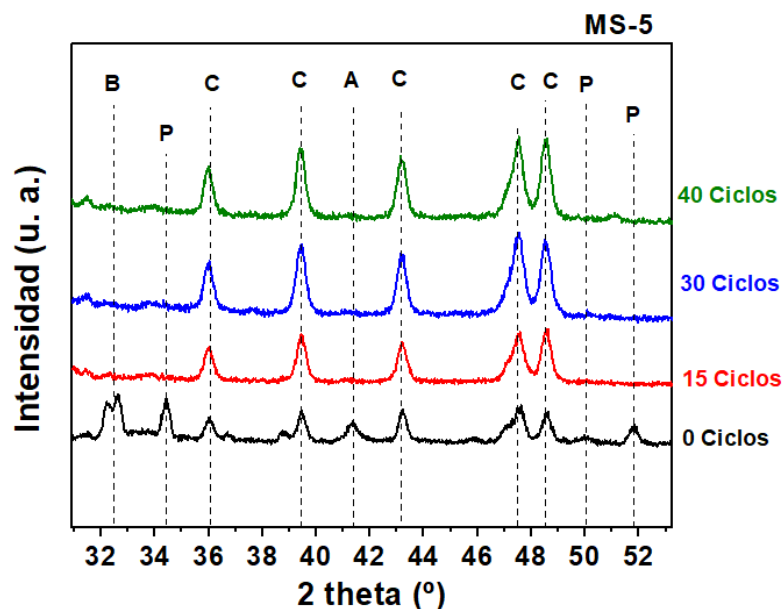


Figura 9-69: Cambios en las intensidades de las principales fases del fibrocemento para la Muestras con 5% de adición de micropartículas de sílice a 0, 15, 30 y 40 ciclos de envejecimiento. Donde: A: Alita, B: Belita, C: Calcita, E: Etringita, P: Portlandita,

Aunque las intensidades de estos picos no indican directamente la cantidad de cada una de estas fases en las muestras estudiadas, se puede inferir que la disminución de la intensidad de alita y belita en función de la cantidad de ciclos de envejecimiento, se debe a que estas

fases anhidras del cemento van reaccionando con el agua, el yeso y los demás aditivos presentes en la formulación conforme va transcurriendo el tiempo de fraguado del material. Los productos de estas reacciones son principalmente silicatos de calcio hidratados, hidróxido de calcio y sulfoaluminatos de calcio hidratados [93], estas reacciones químicas fueron mostradas en las ecuaciones 9-16 y 9-17. En el caso de las muestras adicionadas con sílice **Figura 9-68b y c**, la intensidad de estos picos para las muestras que han sido sometidas a 15, 30 y 40 ciclos es muy baja, esto se debe a la reactividad puzolánica de la sílice como se mencionó anteriormente. En cuanto a la disminución de las intensidades de los picos asociados a la portlandita, es debido al proceso de carbonatación con el CO_2 suministrado en la cámara climatizada. Cuando se lleva a cabo esta reacción (ver **Tabla 9-18**) se forma carbonato de calcio, este hecho podría explicar el aumento en las intensidades de las fases de carbonato.

9.5.4 Análisis de las propiedades térmicas del fibrocemento envejecido

A medida que el fibrocemento se va envejeciendo, sus principales productos de hidratación van sufriendo cambios por efecto de las condiciones medioambientales a las que se encuentra expuesto y también debido a las continuas reacciones químicas que se llevan a cabo en la matriz cementicia. El cemento presenta una alta alcalinidad, esto provoca que la celulosa sufra procesos de cristalización y lixiviación, lo que conlleva a un deterioro de su estructura.

Para evaluar los cambios en las propiedades térmicas del fibrocemento de una muestra envejecida con una muestra sin envejecimiento, en la **Figura 9-70** se muestran los termogramas de las muestras MC, MS-5 y NS-5 con 0 y 40 ciclos de envejecimiento. La derivada DTGA de las muestras estudiadas permite identificar cuatro eventos característicos en el proceso de descomposición del fibrocemento. El evento 1 abarca desde temperatura ambiente hasta 100°C , evento 2 entre $100-370^\circ\text{C}$, el evento 3 entre $370-525^\circ\text{C}$ y el evento 4 entre $570-800^\circ\text{C}$. Estas cuatro etapas de descomposición fueron descritas en la sección **9.1.4**.

La cantidad de masa eliminada entre las muestras con 0 ciclos y las muestras con 40 ciclos de envejecimiento acelerado, se presenta en la Tabla 9-19 para cada una de las zonas

identificadas en la descomposición térmica del fibrocemento. Los resultados indican que la mayor pérdida de masa se da en la zona de descarbonatación. Con base en los resultados mostrados en la Tabla 9-19, se observa que en la primera etapa (deshidratación del material), los porcentajes de pérdida de masa para las muestras con 40 ciclos disminuyeron en comparación con la respectiva muestra a 0 ciclos. Esto indica que el material presenta una menor capacidad de absorción de agua como resultados del envejecimiento acelerado, estos resultados se corroborarán más adelante en el análisis de la absorción de agua del fibrocemento (sección 9.5), donde se muestra que la absorción aumenta conforme el material se va envejeciendo. Un efecto contrario se observó en la segunda etapa, que corresponde a la pérdida de agua de las principales fases de hidratación del cemento y la degradación de las fibras. En cuanto a la tercera etapa de descomposición (deshidratación de la portlandita), se observa que el porcentaje de esta fase mineralógica disminuyó en las muestras con 40 ciclos. Esta disminución se debe al proceso de carbonatación como se explicó anteriormente. A medida que avanza el proceso de envejecimiento en la cámara climatizada, el hidróxido de calcio se combina gradualmente con el dióxido de carbono suministrado en el proceso de envejecimiento para formar carbonato de calcio. Esto generó que, como se observó en la última etapa de descomposición (descomposición de las fases de carbonato de calcio) del fibrocemento, hubiese un aumento en la cantidad de carbonato de calcio de las muestras con 40 ciclos de envejecimiento.

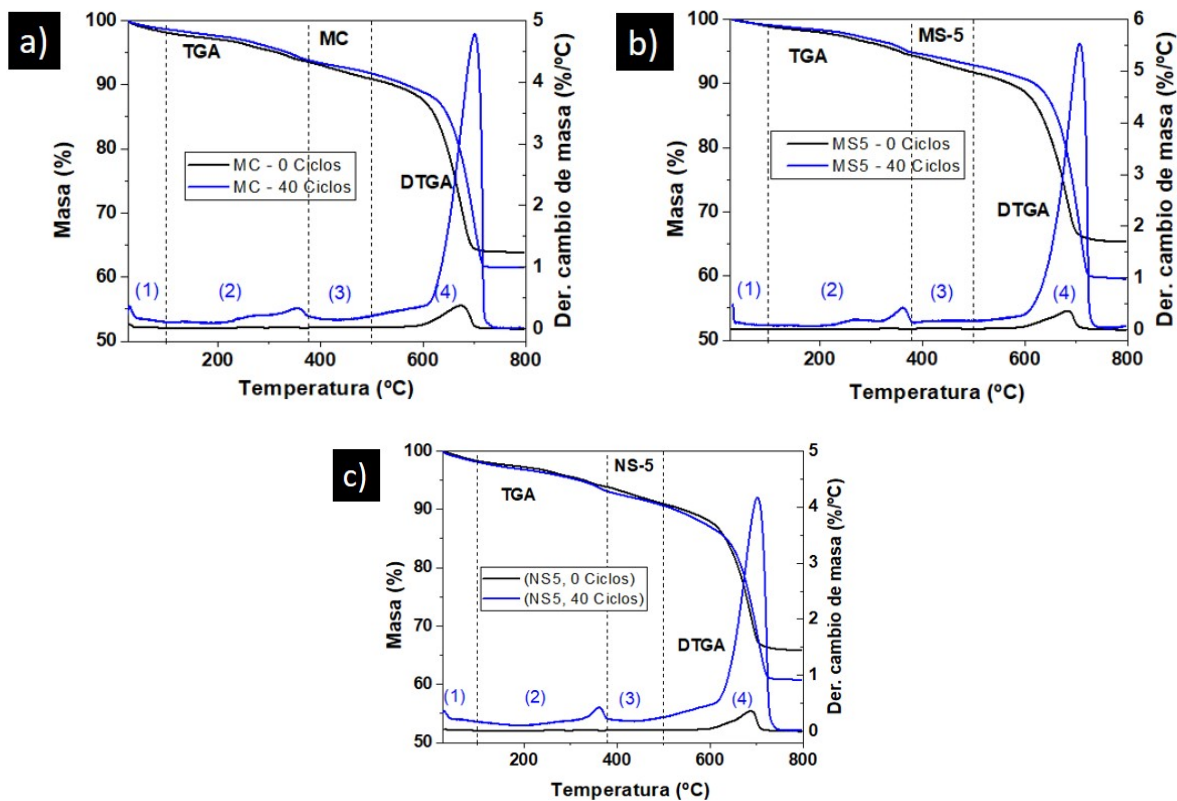


Figura 9-70: Termogramas de las muestras de fibrocemento con 0 y 40 ciclos, a) Muestras control MC, b) Muestra con 5% de adición de micropartículas, c) Muestra con 5% de adición de nanopartículas.

Tabla 9-19: Pérdida de masa para cada una de las zonas de la descomposición térmica del fibrocemento para las muestras con 0 y 40 ciclos de envejecimiento

Muestra	Pérdida de masa (%)				Residuo
	Evaporación del agua absorbida	Deshidratación componentes del cemento y descomposición de fibras poliméricas y plastificante	Deshidroxilación de la portlandita	Descarbonatación de CaCO_3	
MC – 0 Ciclos	2,5	3,1	3,5	25,7	64,1
MC – 40 Ciclos	1,3	5,2	2,3	29,8	61,3

MS5 – 0 Ciclos	1,6	3,4	3,1	24,6	65,6
MS5 – 40 Ciclos	1,0	3,9	2,5	32,9	59,8
NS5 – 40 Ciclos	2,2	3,2	2,9	23,6	65,9
NS5 – 40 Ciclos	1,9	5,2	2,8	29,0	60,9

La cantidad de portlandita y de carbonato de calcio presentes en la muestras analizadas se calculó usando las ecuaciones 9-20 y la ecuación 9-21 respectivamente mostradas en la sección 8.1.5. En la **Tabla 9-20** se presenta el porcentaje de pérdida de masa y cantidad de portlandita y carbonato de calcio de las muestras estudiadas.

Tabla 9-20: Contenido de portlandita y carbonato de calcio en las muestras de fibrocemento. Donde MC: Muestras control, MS5: Muestra adicionada con 5% de microsílíce, NS5: Muestras adicionada con 5% de nanosílíce.

Muestra	Pérdida de masa entre 370-525°C (%)	Porcentaje de CH ($Ca(OH)_2$) (%)	Pérdida de masa entre 570-800°C (%)	Porcentaje de CC ($CaCO_3$) (%)
MC – 0 Ciclos	3,5	14,3	25,7	58,5
MC – 40 Ciclos	2,3	9,5	29,7	67,7
MS5 - 0 Ciclos	3,1	12,9	24,6	56,1
MS5 - 40 Ciclos	2,5	10,4	32,9	74,9
NS5 – 0 Ciclos	2,9	12,3	23,6	53,7
NS5 -40 Ciclos	2,8	11,5	29,0	66,1

Los resultados mostraron una disminución en el contenido de portlandita de las muestras envejecidas con respecto a las que no tienen envejecimiento. Las muestras MC, MS-5 y

NS-5 con 40 ciclos de envejecimiento presentaron un contenido de CH de 9,5%, 10,4% y 11,5% respectivamente. En este caso, se observa que la muestra adicionada con 5% de NPs es la que mayor contenido de esta fase presenta después de culminar el proceso de envejecimiento. Como se mencionó anteriormente, la adición de NPs puede dificultar la penetración de CO₂ al interior de la matriz cementicia, es decir, el material puede ser más resistente a la carbonatación [178]. Lo anterior indica que la adición de NPs impide la reacción entre los iones hidroxilo presentes en la portlandita con el dióxido de carbono para formar carbonato [209]. Del mismo modo esta muestra fue la que menor contenido de carbonato presentó (66,1%) en comparación con las muestras MC y MS-5 con 40 ciclos de envejecimiento cuyo contenido de carbonato fue de 67,7% y 74,9% respectivamente. La disminución de la portlandita y el aumento en el carbonato de calcio como consecuencia del proceso de envejecimiento, también fue corroborado en los análisis de XRD y FTIR mostrados en la secciones **8.1.6** y **8.1.7** respectivamente. Resultados similares fueron reportados por Balapour [209], donde evaluaban el grado de carbonatación en concretos adicionados con NPs de sílice.

9.5.5 Variación de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del fibrocemento en función de los ciclos de envejecimiento

En la Figura 9-71 se muestra (a) el cambio del módulo de ruptura, (b) la densidad y (c) la absorción de agua de las muestras de fibrocemento MC, MS-5 y NS-5 en función de los ciclos de envejecimiento aplicados (0, 15, 30 y 40). Las muestras MS-5 y NS-5 presentaron un desempeño mecánico apropiado en relación a las aplicaciones registradas según la norma ISO 8336:2017 (como se indicó en la sección **9.3**). En este sentido, dichas muestras fueron seleccionadas para llevar a cabo los experimentos de envejecimiento. Por propósitos comparativos, estos experimentos fueron también conducidos en la muestra control (MC).

El envejecimiento acelerado es un parámetro importante para evaluar el cambio que sufren los materiales a base de cemento cuando se someten a condiciones ambientales, como la humedad, lluvia y los cambios de temperatura. Este parámetro puede definir la calidad del producto a lo largo de un tiempo determinado y es una herramienta útil para definir la

garantía que da el fabricante a un material. El proceso de envejecimiento debe hacerse por medios de ensayos acelerados en laboratorio con el fin de ahorrar tiempo y costos.

La prueba desarrollada por Akers y colaboradores [159], está compuesta por una serie de pasos o ciclos que se ejecutan con el objetivo recrear un ambiente climático al cual se exponen las placas de fibrocemento. La experiencia mostró que 40 ciclos es el equivalente a aproximadamente 10 años de envejecimiento natural del material. Por lo tanto, se propuso realizar 15, 30 y 40 ciclos, con el fin de evaluar el cambio en las propiedades del material para cada uno de estos ciclos de envejecimiento propuestos. Adicionalmente, se resalta que la empresa Toptec así como otras, ofrece una garantía de algunos de sus productos a base de fibrocemento, la cual es de 10 años aproximadamente. El análisis a las muestras seleccionadas permitió determinar el efecto de la adición de micro y nanopartículas sílice (en 5%/w) sobre la durabilidad de las matrices cementicias.

La Figura 9-71a muestra el cambio del MOR en función de los ciclos de envejecimiento aplicados, con base en estos resultados se evidencia que las tres muestras analizadas mantienen el valor de su resistencia a la flexión por encima de 4 MPa, valor exigido por la norma ISO 8336:2017 [109]. Esta norma establece que las placas de fibrocemento denominadas clase 1 y categoría C (curada en condiciones ambientales), cuyos usos están propuestos para aplicaciones en ambientes exteriores, el material está sometido a la acción directa del sol, la lluvia, la escarcha y la nieve. Las aplicaciones de este tipo de producto abarcan fachadas, tableros de revestimiento, revestimiento para fachadas de azulejos y subsuelos externos, base techos de alta pendiente y muros exteriores, los cuales deben presentar un MOR superior a 4 MPa. Adicionalmente, se evidenció un decrecimiento en esta propiedad conforme aumentaban los ciclos de envejecimiento a los que estaba expuesta la muestra. Para la muestra control (MC), se obtuvieron variaciones del MOR de +1,78% (15 ciclos), -7,68% (30 ciclos) y -28,35% (40 ciclos) respecto a la muestra con 0 ciclos. Por otro lado, en la muestra adicionada con 5% de micropartículas de sílice (MS-5) se evidencia una variación del MOR en -6,58% (15 ciclos), -17,09% (30 ciclos) y -25,51% (40 ciclos) con respecto a la muestra con 0 ciclos de envejecimiento. Un comportamiento similar se observa en las muestras adicionadas con NPs de sílice.

Como era de esperarse los resultados indican que, para una muestra sometida a 40 ciclos de envejecimiento, equivalente a 10 años de uso, las propiedades mecánicas se ven afectadas. Sin embargo, cabe destacar que la resistencia sigue cumpliendo con los requerimientos establecidos por la norma ISO. Dado que aproximadamente 10 años es el tiempo estimado de garantía que se ofrece por este tipo de materiales, se espera que su resistencia a este tiempo se halla deteriorado a un punto tal que haya que sustituirlo o cambiarlo. Sin embargo, el MOR de las muestras MS-5 y NS-5 sigue estando por encima de los 10 MPa; por lo tanto, este tipo de aditivos tiene un efecto que retarda el deterioro de este material, esto implica que el uso de estos aditivos podría extender la vida útil de este material.

El proceso de deterioro del fibrocemento se debe principalmente a la interacción de este material con la radiación solar, la humedad, el agua y el calor. Por consiguiente, este deterioro puede ser debido a mecanismos físicos, químicos, fisicoquímicos o electroquímicos. Los principales mecanismos que podrían estar influenciando el deterioro de los materiales sintetizados son [129]:

- Mecanismo Físico: caracterizado por la disolución de compuestos, aumentado la porosidad y permeabilidad de la pasta en el medio, pérdida de masa y de resistencias mecánicas.
- Mecanismo Químico: se da por intercambio de iones de compuestos, aumentando la formación de compuestos solubles de la pasta con los medios iguales al mecanismo físico.
- Mecanismo Físicoquímico: formación de compuestos con aumento de volumen, conlleva a la formación de compuestos poco solubles y expansivos, aumento de las tensiones internas, fisuración, caída de resistencias mecánicas.
- Mecanismo Electroquímico: formación de celdas, ánodos y cátodos, caída de resistencias, pérdida de masas, pérdida de adherencia, fisuración, desmoronamiento, desintegración.

Figura 9-71: Variación de a) Módulo de rotura, b) Módulo de elasticidad, c) densidad, d) absorción de agua del fibrocemento en función de los ciclos de envejecimiento aplicados en las muestras MC, MS-5 y NS-5.

El pH de la matriz cementicia se reconoce como alcalino (valores entre 12,6 y 14) debido a la presencia de compuestos a base de hidróxidos de calcio, sodio y potasio. El descenso de la alcalinidad se produce principalmente por reacción de estos compuestos con los componentes ácidos de la atmósfera, principalmente con el dióxido de carbono (CO_2) y

dióxido de azufre (SO_2). Esta reacción promueve la formación de carbonatos, sulfatos y agua en un proceso conocido como carbonatación. Las moléculas de CO_2 penetran en el cemento a través de los poros capilares disponibles y posteriormente se disuelven en la fase acuosa contenida en dichos poros. Los iones de CO_2 generados en este proceso reaccionan con los iones Ca^{2+} presentes formando carbonato de calcio. Esta reacción se puede producir tanto con los iones Ca^{2+} de la portlandita como con aquellos presentes en la tobermorita [129].

Los mecanismos arriba mencionados promueven el deterioro del fibrocemento, generando agentes agresivos que actúan sobre los componentes del material y/o sobre los productos de hidratación, lo cual produce la pérdida de alcalinidad (por debajo de un pH de 9,5), formación de compuestos solubles, aumenta la permeabilidad del material y deterioro de su resistencia mecánica, tal como se evidencia en la Figura 9-71a.

En cuanto a la evolución de la densidad, la absorción de agua y la porosidad del fibrocemento en función del número de ciclos de envejecimiento (Figura 9-71 b y c)), es posible inferir que las variaciones con cambios menores al 10%. Es importante resaltar que, incluso después de 40 ciclos, los materiales siguen cumpliendo con la norma NTC 4363. En cuanto a la variación que presenta la densidad (Figura 9-71b), se puede inferir que los ciclos de envejecimiento con dióxido de carbono resultan en una reacción química conocido como carbonatación, generando un incremento en esta propiedad. Durante este proceso, el CO_2 presente en el aire o, en este caso, en el proceso de envejecimiento reacciona con los componentes químicos del fibrocemento, principalmente con el óxido de calcio. El proceso de carbonatación ocurre en presencia de humedad y altos niveles de CO_2 . De acuerdo a la reacción mostrada en la **Tabla 9-21**, el dióxido de carbono reacciona con la portlandita, formando carbonato de calcio y liberando agua. El carbonato de calcio es un compuesto sólido que tiene una mayor densidad ($2,71 \text{ g/cm}^3$) en comparación con otros componentes originales del cemento. Adicionalmente, el CaCO_3 puede ocupar los poros o grietas presentes en el material, lo cual resulta en un aumento de la densidad de éste. Además, y como se ha mencionado anteriormente, dicha carbonatación puede afectar las

propiedades físicas y mecánicas del fibrocemento a largo plazo, ya que el carbonato de calcio formado puede ser más poroso y permitir el ingreso de agentes corrosivos al interior de la matriz cementicia.

Finalmente, en el Anexo 11 en la **Figura A-26** muestra el cambio del MOE en función de los ciclos de envejecimiento aplicados. El valor del MOE presenta una variación relativamente baja, inferior el 10%. Si bien pueden apreciarse los cambios, éstos no son estadísticamente significativos como se mostró en **Anexo 9**: prueba de LSD de Fisher. Con base en este resultado podría concluirse que esta propiedad se mantiene constante en el rango de los ciclos de envejecimiento implementados.

10 ANÁLISIS DE COSTOS

Como se demostró anteriormente, adicionar micro y nanopartículas de sílice mejora las propiedades del fibrocemento en comparación con una muestra sin este tipo de aditivos. En el análisis del módulo de rotura (que es la propiedad mecánica más relevante medida en este estudio), se determinó que el porcentaje de adición más adecuado era del 5%, tanto para micro como para nanopartículas de sílice. También se concluyó que adicionar microsílíce mejoraba el MOR en 48,08% mientras que la adición de nanosílíce lo mejoraba en 68,10%. Por esta razón realizar un análisis de costos permite tener un criterio de selección de la formulación ideal desde un punto de vista económico. En la

se presenta el precio por kilogramo de la materia prima y el costo asociado a la fabricación utilizado para preparar una placa de fibrocemento de dimensiones de 1x1x0,01 m.

Tabla 10-22: Análisis de costo para la fabricación de placas de fibrocemento.

Componente	Precio por kilogramo	Costo para muestra control	Costo para muestra con microsílíce	Costo para muestra con nanosílíce
Cemento	\$353	\$ 4.468	\$ 4.185	\$ 4.185
Carbonato de calcio	\$179	\$ 412	\$ 412	\$ 412
Fibra de PVA	\$15.999	\$ 4.864	\$ 4.864	\$ 4.864
Celulosa	\$4.713	\$ 2.338	\$ 2.338	\$ 2.338
Bentonita	\$560	\$ 134	\$ 134	\$ 134
Floculante	\$11.527	\$ 3.689	\$ 3.689	\$ 3.689
Microsílíce	\$15000	\$ 0	\$ 12.000	\$ 0
Nanosílíce	\$75000	\$ 0	\$ 0	\$ 60.000
Costo total		\$ 15.904	\$ 27.622	\$ 75.622

Con base en esta estimación de los costos de fabricación, el costo es aproximadamente \$15904, \$27622 y \$75622 para la muestra sin aditivo, con adición de micropartículas de sílice y con adición de nanopartículas de sílice, respectivamente. Con base en estos

resultados, se concluye que utilizar sílice incrementa los costos de producción del producto; sin embargo, también se mejora las propiedades y la durabilidad del material. Por esta razón, existe un desafío importante en seguir planteando alternativas para reducir el costo del uso de este tipo de aditivos. Una vez se hallan desarrollado métodos mucho más económicos y eficientes, se espera que el producto final tenga un costo cada vez menor, convirtiéndolo en un producto más accesible a todo tipo de público.

11 ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DEL PRODUCTO

El aumento de los procesos industriales después la revolución industrial generó un incremento en las concentraciones de gases de efecto invernadero como el CO₂. Una de las causas de esta alza es la expansión del número de estructuras construidas a partir del concreto, el conglomerado de empresas dedicadas a la construcción mueve aproximadamente el 10 % de la economía mundial y consume cerca del 40 % de la energía que es generada en todo el planeta. Adicionalmente, la producción de cemento contribuye entre el 7 y el 8 % de las emisiones globales de gases de efecto invernadero. Debido a que se requiere el aprovechamiento de toneladas de roca y arena para la producción del concreto, como resultado, se requieren entre 1,1 a 1,5 toneladas de recursos naturales para producir 1 tonelada de este producto. De igual forma, se necesitan procesos de incineración para la producción del cemento Portland, los cuales demandan grandes montos de energía. A pesar de esto, la contaminación por CO₂ no es el único problema causado por las empresas productoras de cemento; el procesamiento industrial y la minería son unas de las fuentes causantes de contaminación por metales en el medio ambiente. La industria del cemento también es responsable de un incremento de los factores causantes de cáncer, que en su mayoría son originados en los procesos de producción de energía y en el uso de combustibles fósiles. Asimismo, la mala gestión de los residuos generados en esta industria, así como el excesivo aprovechamiento de las canteras, repercute negativamente en la calidad del suelo, imposibilitando su aprovechamiento por décadas [218].

El análisis de ciclo de vida (ACV) en materiales como el fibrocemento se refiere a una evaluación sistemática de los impactos ambientales asociados con todas las etapas del ciclo de vida de los productos o materiales a base de fibrocemento. Este análisis abarca desde la extracción de materias primas hasta la eliminación o reciclaje al final de su vida útil. Dado que su proceso de producción y uso, pueden tener impactos ambientales significativos, el ACV se utiliza para evaluar y cuantificar estos impactos de manera general. La norma ISO 14044 [219] detalla los requisitos para llevar a cabo un ACV. El ciclo de vida de este producto se divide en varias etapas las cuales se describen a continuación:

- Extracción de materias primas: En esta etapa se realiza una evaluación de los impactos ambientales asociados con la obtención de los materiales necesarios para

producir el fibrocemento, así como la extracción de minerales y la producción de fibras. En este caso, se debe considerar los impactos que tienen los procesos térmicos y químicos usados para la extracción de microfibras de celulosa y partículas de sílice a partir de la cascarilla de arroz. En este sentido, se propusieron estudios relacionados con la reutilización de las sustancias químicas utilizadas en el proceso de obtención de celulosa y sílice. Para este proceso se vincularon ingenieras del programa de *MUJER+CIENCIA+EQUIDAD* y del programa de Paz y Competitividad desarrollado en la UAM. Los resultados obtenidos en estas investigaciones, nos permitieron concluir que, es posible reutilizar dichas soluciones químicas al menos tres veces. Esto implica que la cantidad de residuos generados durante el proceso de obtención de los aditivos puede ser disminuida. De esta forma la obtención del material usada como refuerzo en las matrices cementicias puede volver cada vez más sostenible y rentable.

- **Fabricación y producción:** En esta etapa se considera el análisis de los procesos de mezcla, moldeo, prensado y curado del fibrocemento, así como el consumo de energía y recursos durante la fabricación. El laboratorio de Investigación, Calidad y Desarrollo de la empresa Toptec SA., ha desarrollado investigaciones para mejorar sus procesos de producción y minimizar los costos en la producción de materiales a base de fibrocemento. Se ha logrado la vinculación de los estudiantes de Ingeniería Física de la Unal-Manizales en la empresa Toptec, lo que ha permitido que se desarrollen investigaciones enfocadas en la optimización de los procesos de manufactura desarrollados en la producción de materiales a base de cemento.
- **Uso y funcionamiento:** Se debe considerar la durabilidad, el rendimiento y los impactos ambientales durante la vida útil del producto de fibrocemento, como su resistencia al clima y su capacidad de aislamiento. En esta investigación se estudió la durabilidad del fibrocemento adicionado con sílice, los resultados mostraron que este tipo de aditivo tiene un impacto en la durabilidad de este material compuesto.
- **Fin de vida:** esta etapa considera el análisis de los impactos asociados con la disposición final del fibrocemento, ya sea mediante reciclaje, reutilización o eliminación. Desde la empresa Toptec SA, se ha propuesto hacer un uso alternativo

de las placas de fibrocemento que no cumplen con los estándares de calidad; es decir el producto no conforme. En este sentido, se ha propuesto que dichas placas sean molidas y reutilizadas como una pequeña proporción que reemplace al carbonato de calcio utilizado en la formulación para la elaboración de los compuestos a base de cemento. Por otro lado, en la literatura se han encontrado reportes de investigaciones donde se utiliza el cemento de construcciones demolidas. Los residuos de construcción y demolición se podrán usar como base para nuevos materiales, en particular para fabricar morteros que tendrían mayor durabilidad que los contruidos con material nuevo de cantera [209].

Adicionalmente, a lo largo de todo el ciclo de vida del fibrocemento, desde la extracción de materias primas, la producción, utilización, tratamiento final, reciclado y disposición final, tanto de los materiales utilizados como del producto final, se pueden generar diversos impactos que abarcan desde el aspecto ambiental, social y económico. A continuación, se describen algunos de estos impactos:

Desde el punto de vista ambiental, se debe tener en cuenta los impactos negativos en el medio ambiente debido a la extracción de las materias primas. Por ejemplo, anteriormente la extracción del asbesto, se había asociado con problemas de salud y riesgos ambientales debido a la liberación de fibras peligrosas. Adicionalmente, la producción de fibrocemento requiere la extracción y el procesamiento de materias primas, como cemento, sílice y otros agregados. Esto puede agotar los recursos naturales y causar degradación del entorno. Durante el procesamiento y la fabricación de fibrocemento se requiere un gasto importante de energía y recursos naturales, lo que puede contribuir a emisiones de gases de efecto invernadero si la energía proviene de fuentes no renovables. La producción de cemento aporta cerca del 7% del total de emisiones de CO₂ a la atmósfera [129]. Durante la instalación y demolición de estructuras de fibrocemento, pueden liberarse partículas de polvo que contienen sustancias potencialmente dañinas. Esto puede afectar la calidad del aire y la salud de las personas. Finalmente, la gestión de residuos durante la fabricación y al final de la vida útil del producto es importante. El fibrocemento es reciclable en cierta medida, pero también puede generar residuos difíciles de manejar si no se gestionan

adecuadamente. La eliminación inadecuada de productos de fibrocemento puede resultar en la liberación de asbesto o en la contaminación de vertederos [219].

En cuanto a los impactos sociales, se debe tener en cuenta el uso de que el asbesto se ha utilizado en la fabricación de productos a base de fibrocemento, y en la actualidad todavía existen construcciones a de fibrocemento reforzado con este tipo de fibras. Este hecho ha sido un tema de preocupación debido a los riesgos asociados con la exposición de estas fibras. La inhalación de fibras de asbesto puede causar enfermedades graves, como el cáncer de pulmón y el mesotelioma. La sustitución del asbesto por fibras alternativas y aditivos como la sílice en el fibrocemento es una mejora desde el punto de vista de la salud, ya que elimina los riesgos asociados al asbesto. Sin embargo, es importante garantizar que se tomen medidas de seguridad adecuadas en la manipulación y la instalación del fibrocemento para proteger a los trabajadores y a las comunidades circundantes. Por otro lado, la manipulación y demolición de productos de fibrocemento requiere medidas de seguridad para prevenir la liberación de fibras de asbesto y proteger la salud de las personas. La presencia de fábricas de fibrocemento o vertederos de residuos de fibrocemento puede tener impactos sociales en las comunidades locales, incluyendo preocupaciones sobre la salud y el medio ambiente [219]. Debido al crecimiento que han registrado las industrias de la construcción, la producción y la instalación de fibrocemento pueden generar empleo en las comunidades locales, lo que puede tener un impacto económico positivo.

En cuanto a los impactos económicos, se tiene que los costos de producción y mantenimiento del fibrocemento puede ser altos debido a los materiales y procesos de fabricación específicos involucrados durante toda la cadena productiva y su tiempo operacional. La adición de sílice y en especial nanopartículas sílice puede aumentar los costos de producción y adquisición en comparación con otros materiales de construcción. Sin embargo, su durabilidad puede resultar en menores costos de mantenimiento a lo largo de su vida útil. El fibrocemento suele requerir menos mantenimiento que otros materiales, lo que puede ahorrar costos a lo largo del tiempo. Adicionalmente, la instalación de construcciones a base de este material resulta ser muy rápida y sencilla, esto debido principalmente al peso de las estructuras. Las regulaciones ambientales y de seguridad

pueden aumentar los costos y la carga regulatoria para las empresas que producen o utilizan fibrocemento. Finalmente, las empresas y gobiernos pueden enfrentar costosos litigios y responsabilidades legales relacionados con la gestión de productos de fibrocemento [219]. Aunque el uso del asbesto en la fabricación de productos a base fibrocemento está siendo restringido o prohibido (como en el caso de Colombia) debido a sus riesgos para la salud en muchos países; se están desarrollando alternativas más seguras y sostenibles en la industria de la construcción. La evaluación y gestión adecuadas de los impactos ambientales, sociales y económicos a lo largo del ciclo de vida del fibrocemento son fundamentales para tomar decisiones informadas sobre su uso y para minimizar sus impactos negativos.

12 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

12.1 CONCLUSIONES

Esta investigación se focalizó en la fabricación y el estudio de muestras de fibrocemento reforzadas con microfibras de celulosa y partículas de sílice de escala nano y micro. Un enfoque destacado son los efectos del envejecimiento simulado, cuyos resultados fueron relacionados con la incorporación de micro y nanopartículas de sílice. Así mismo, se destaca el uso de un método altamente eficaz y novedoso para la obtención de estas microfibras de celulosa, así como de las micro y nanopartículas de sílice. Es importante destacar que ambos componentes se obtuvieron a partir de la cascarilla de arroz.

Para el desarrollo de este trabajo, se procedió con una evaluación de la influencia derivada de la incorporación de estas partículas de sílice sobre las propiedades de interés de las muestras de fibrocemento. Aspectos analizados incluyen: propiedades mecánicas, morfológicas, estructurales, vibracionales y térmicas, así como de durabilidad. En base en lo anterior, se concluye que:

- El análisis de la pérdida de masa para el tratamiento alcalino sugirió que las condiciones más eficientes para la remoción de lignina, componentes no celulósicos y cenizas fueron una concentración, temperatura y tiempo del reactivo al 8%, 100 °C y 120 min, respectivamente. Para el proceso de blanqueamiento, las condiciones fueron: una concentración de hipoclorito de sodio al 2,3%, la temperatura en 90°C y un tiempo de 60 min para maximizar la remoción de compuestos no celulósicos.
- La molienda mecánica de alta energía es efectiva para la reducción del tamaño medio de las partículas de sílice. La reducción de tamaño favoreció notablemente la reacción puzolánica con los productos de hidratación presentes en el fibrocemento, tal como se comprobó mediante los análisis de XRD, TGA y FTIR.
- Las pruebas de compresión y de flexión por el método de tres puntas realizadas en las muestras de fibrocemento adicionadas con sílice mostraron que, en relación a las potenciales aplicaciones del material, el mejor desempeño se presentó en las muestras cuyo porcentaje de adición de sílice fue de 5%. Respecto de la muestra

control, la resistencia a la flexión para la muestra con microsílíce y nanosílíce aumentó en 48,10% y 71,60%, respectivamente. Del mismo modo el módulo de elasticidad aumentó en 25,19% y 36,35%; y la resistencia a la compresión en 37,97% y 26,85%.

- La adición de sílice en el fibrocemento generó cambios estructurales determinados por difracción de rayos-X en fases mineralógicas como la tobermorita, la portlandita, etringita, carbonato de calcio, así como fases sin hidratar como la alita y la belita.
- Mediante la técnica de FTIR se identificaron cambios en los modos vibracionales de grupos relacionados con la portlandita, el carbonato de calcio, alita, belita, silicatos de calcio hidratados y aluminosilicatos, etringita y del dióxido de silicio, los cuales evidencian la reacción entre la sílice y el cemento.
- Los análisis de termogravimetría (DTGA y TGA) revelaron diferentes cinéticas de reacción de las muestras de fibrocemento, lo cual permitió comprender mejor sus características físicas y químicas. Mediante este análisis se identificó que las muestras de fibrocemento adicionadas con 5% de micro y nanopartículas sílice presentaban una disminución de la fase de hidróxido de calcio y carbonato de calcio en comparación con la muestra control. La sílice debido a su alta reactividad puzolánica, reacciona con la portlandita para formar tobermorita la cual es una fase que contribuye a la resistencia del material.
- Las micrografías obtenidas por SEM evidenciaron el entrelazamiento de las microfibras de celulosa con la matriz cementicia. También, se identificaron algunos productos de hidratación como la etringita, portlandita, cristales del gel de tobermorita en proceso de unión.
- Los cambios estructurales y vibracionales identificados en las muestras sometidas a procesos de envejecimiento, se origina principalmente en su exposición a un ambiente de CO₂, promoviendo la carbonatación y modificando la presencia de compuestos como portlandita, tobermorita y etringita. A medida que avanza el proceso de envejecimiento del material, fases mineralógicas como la alita, la belita

y la portlandita van reaccionando para transformarse en otros productos, como la tobermorita y el carbonato de calcio.

- En relación con el envejecimiento, las muestras con 40 ciclos de envejecimiento presentaron unos cambios en sus propiedades mecánicas, tal como se espera para este tipo de materiales con 10 años de uso en ambiente exteriores. Dichos cambios también se evidenciaron en los análisis de SEM y en las propiedades mecánicas. Sin embargo, es de resaltar que el MOR de las muestras MS-5 y NS-5 sigue estando por encima de los 10 MPa. Así mismo, la resistencia de estas dos muestras envejecidas a 40 ciclos es mayor que la de la muestra control a 0 ciclos de envejecimiento; por lo tanto, este tipo de aditivos tiene un efecto coadyuvante que retarda el deterioro de este material.
- Cuando se agrega sílice a la pasta de cemento, el $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ interactúa con el Ca^{2+} disponible para formar tobermorita, adicionalmente estas partículas se extienden en los espacios llenos de agua entre los granos de cemento y permiten la formación de más fases compactas de este producto de hidratación. Una menor cantidad de portlandita en el material conlleva a una menor alcalinidad en la matriz cementicia. Esta alta alcalinidad afecta la durabilidad de las fibras de refuerzo; el uso de aditivos como la sílice puede ser una solución para disminuir la mineralización de estas fibras en el material y de esta forma extender su tiempo de vida útil.
- Aunque el costo del fibrocemento adicionado con micro y nanopartículas de sílice es mayor que el de la muestra control, sus propiedades fisicoquímicas, mecánicas y la durabilidad son superiores, lo que hace que este tipo de aditivos utilizados tengan un impacto prometedor en las aplicaciones de este tipo de material.

12.2 TRABAJOS FUTUROS

Como trabajos futuros se propone:

- Hacer el análisis de ciclo de vida (ACV) del fibrocemento. Para este trabajo se debe realizar una evaluación de los impactos ambientales asociados con la obtención de los materiales necesarios para producir el fibrocemento, como la extracción de

minerales y la producción de fibras. También analizar los impactos asociados con la disposición final del fibrocemento, ya sea mediante reciclaje, reutilización o eliminación.

- Cuantificar el contenido de lignina, hemicelulosa, celulosa y sílice presente en la cascarilla de arroz, cascarilla hidrolizada y microfibras de celulosa.
- Hacer estudios de sostenibilidad del proceso de extracción de celulosa y sílice a partir de la cascarilla de arroz. En este sentido se propone hacer reúsos de las soluciones ácidas y alcalinas utilizadas en los tratamientos químicos.
- Estudiar el efecto de la adición de nanopartículas de sílice en las propiedades físico-químicas, mecánicas y durabilidad de placas de fibrocemento curadas en el proceso de autoclave.
- Realizar otros ciclos de envejecimiento como procesos de hielo y deshielo, ciclos de calor, lluvia y radiación infrarroja, exposición a luz ultravioleta sobre este tipo de materiales adicionados con partículas de sílice.
- Hacer un estudio de las propiedades del fibrocemento adicionado con cascarilla de arroz, ceniza de la cascarilla y contrastarlo con los resultados obtenidos de esta investigación.

13 BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Brief, “FAO Cereal Supply and Demand Brief,” *Food and Agricultural Organization of United Nations Agricultural Organization of United Nations*, 2023. .
- [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, doi: 10.1016/j.cis.2009.09.005.
- [3] S. Shailendrakumar, R. Chava, S. Appari, A. Bahurudeen, B. Vardhan, and R. Kuncharam, “Sustainable use of rice husk for the cleaner production of value-added products,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. November 2021, pp. 1068–1099, 2022.
- [4] M. S. A. Bakar and J. O. Titiloye, “Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, no. September 2012, pp. 362–368, 2013.
- [5] 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, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.08.073.
- [6] A. S. Costa and C. M. Paranhos, “Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes,” *J. Clean. Prod.*, vol. 192, no. May 2018, pp. 688–697, 2018.
- [7] H. Zhang *et al.*, “A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 4, pp. 1263–1267, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.09.045.
- [8] L. Muniandy, F. Adam, A. Rahman, and E. Ng, “The synthesis and characterization of high purity mixed microporous / mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 197, no. June 2014, pp. 316–323, 2014.
- [9] 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, doi: 10.1016/j.fuel.2008.07.024.
- [10] 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, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.06.011.
- [11] M. S. Islam, N. Kao, S. N. Bhattacharya, R. Gupta, and H. J. Choi, “Potential aspect of rice husk biomass in Australia for nanocrystalline cellulose production,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 3, pp. 465–476, 2018, doi: 10.1016/j.cjche.2017.07.004.
- [12] H. S. Hafid, F. N. Omar, J. Zhu, and M. Wakisaka, “Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 260, no. October 2020, p. 117789, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.117789.
- [13] M. S. Islam, N. Kao, S. N. Bhattacharya, R. Gupta, and P. K. Bhattacharjee, “Effect of low pressure alkaline delignification process on the production of nanocrystalline

- cellulose from rice husk,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 80, pp. 820–834, 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.06.042.
- [14] 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, no. 1, pp. 134–145, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.025.
- [15] 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, doi: 10.1590/S0366-69132008000200011.
- [16] 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, doi: 10.2174/1386207311316060006.
- [17] C. E. M. Gomes, “Alternative Binder for Fibercement Building Materials,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 753–755, no. 1, pp. 616–622, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.753-755.616.
- [18] P. Kratzke and R. A. Kratzke, “Asbestos-Related Disease,” *J. Radiol. Nurs.*, vol. 37, no. 2018, pp. 21–26, 2020.
- [19] T. Guidotti, J. Balmes, S. Francisco, P. Harber, and F. Green, “Diagnosis and Initial Management of Nonmalignant Diseases Related to Asbestos,” *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, vol. 14, no. 2, pp. 82–94, 2005, doi: 10.1164/ajrccm.171.5.952.
- [20] E. G. Nacional, *LEY No. 1968 de Julio de 2019*, no. July 2019. 2021, pp. 1–6.
- [21] D. F. Hincapié Rojas, P. Pineda Gómez, and J. F. Guapacha Flores, “Effect of silica nanoparticles on the mechanical and physical properties of fibercement boards,” *J. Build. Eng.*, vol. 31, no. April 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jobe.2020.101332.
- [22] G. H. D. Tonoli, U. P. R. Filho, H. S. Jr, J. Bras, M. N. Belgacem, and F. A. R. Lahr, “Cellulose modified fibres in cement based composites,” *Compos. Part A*, vol. 40, no. September, pp. 2046–2053, 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.09.016.
- [23] X. Xie, Z. Zhou, and Y. Yan, “Flexural properties and impact behaviour analysis of bamboo cellulosic fibers filled cement based composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 220, pp. 403–414, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.029.
- [24] P. Taylor, M. N. Belgacem, and A. Gandini, “The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials,” *Compos. interfaces*, no. April 2013, pp. 37–41, 2012.
- [25] P. Soroushian, J. Won, and M. Hassan, “Durability characteristics of CO₂ -cured cellulose fiber reinforced cement composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 34, no. August, pp. 44–53, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.02.016.
- [26] F. D. A. Silva *et al.*, “Physical and mechanical properties of durable sisal fiber – cement composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 777–785, 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.030.
- [27] V. Ocampo I and S. Ortúzar R, “Estudio de la carbonatación del hormigón armado en zonas revenidas, para prevenir riesgos de corrosión,” 2009.
- [28] R. MacVicar, . M. L. M., and J. J. Balatinecz, “Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, no. May, pp. 189–

196, 2001.

- [29] B. W. Jo, C. H. Kim, and J. H. Lim, "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles," *ACI Mater. J.*, vol. 104, no. August 2006, pp. 404–407, 2007, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.12.020.
- [30] D. Prasad Bhatta, S. Singla, and R. Garg, "Experimental investigation on the effect of Nano-silica on the silica fume-based cement composites," *Mater. Today Proc.*, vol. 1, no. January 2022, pp. 1–6, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.01.190.
- [31] M. Balapour, A. A. Ramezani-pour, and E. Hajibandeh, "An investigation on mechanical and durability properties of mortars containing nano and micro RHA," *Constr. Build. Mater.*, vol. 132, pp. 470–477, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.017.
- [32] B. Behnia, H. Safardoust-Hojaghan, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, and A. Aali Anvari, "High-performance cement mortars-based composites with colloidal nano-silica: Synthesis, characterization and mechanical properties," *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. July 2021, pp. 1033–1038, 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103338.
- [33] 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.
- [34] 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, doi: 10.1016/j.msea.2006.03.010.
- [35] D. F. Hincapié Rojas, P. Pineda-Gómez, and J. F. Guapacha-Flores, "Effect of silica nanoparticles on the mechanical and physical properties of fibercement boards," *J. Build. Eng.*, vol. 31, no. April 2019, pp. 1013–1020, 2020, doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101332.
- [36] P. Sadrolodabae, J. Claramunt, M. Ardanuy, and A. de la Fuente, "Effect of accelerated aging and silica fume addition on the mechanical and microstructural properties of hybrid textile waste-flax fabric-reinforced cement composites," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 135, no. September 2022, p. 104829, 2023, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104829.
- [37] A. Attar, B. Gencturk, H. Aryan, and J. Wei, "Impact of laboratory-accelerated aging methods to study alkali-silica reaction and reinforcement corrosion on the properties of concrete," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 15, pp. 1–27, 2020, doi: 10.3390/MA13153273.
- [38] J. D. A. M. Filho, F. D. A. Silva, and R. D. Toledo Filho, "Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 40, no. April, pp. 30–39, 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.04.003.
- [39] C. Valencia Muñoz, "Caracterización de las propiedades físicas y químicas de las placas de fibrocemento producidas por la empresa TOPTEC," 2014.
- [40] W. D. Schubert, E. Lassner, and W. Bohlke, "Cemented carbides-a success History," 2010.
- [41] K. Schabowicz, D. Jó, Z. Ranachowski, S. Kudela, and T. Dvorak, "Microstructural characterization of cellulose fibres in reinforced cement boards," *Civ. Mech. Eng.*, vol. 8, pp. 1068–1078, 2018, doi: 10.1016/j.acme.2018.01.018.
- [42] V. Agopyan, H. J. Savastano, V. M. John, and M. A. Cincotto, "Developments on

- vegetable fibre – cement based materials in Sao Paulo, Brazil: an overview,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 1, pp. 527–536, 2005, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2004.09.004.
- [43] J. Zhang *et al.*, “The effect and mechanism of C–S–H–PCE nanocomposites on the early strength of mortar under different water-to-cement ratio,” *J. Build. Eng.*, vol. 44, no. August, p. 103360, 2021.
- [44] J. M. Susunaga Monroy, “Construcción sostenible, una alternativa para la edificación de viviendas de interés social prioritario,” 2014.
- [45] 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, no. July 2014, pp. 65–73, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.03.003.
- [46] 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, doi: 10.1039/c3ra45227a.
- [47] N. Yalçın and V. Sevinç, “Studies on silica obtained from rice husk,” *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 2, pp. 219–224, 2001, doi: 10.1016/S0272-8842(00)00068-7.
- [48] 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, doi: 10.1094/CCHEM.1998.75.4.484.
- [49] 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, doi: 10.1016/j.msea.2003.08.045.
- [50] 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, doi: 10.1016/j.powtec.2010.06.007.
- [51] 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, doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.050.
- [52] 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, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00879-0.
- [53] J. I. Tobón, “Adición De Nanopartículas Al Cemento Portland,” *Grup. del Cem. y Mater. Construcción*, vol. 152, pp. 277–291, 2006.
- [54] 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, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001.
- [55] K. S. Kamasamudram, W. Ashraf, and E. N. Landis, “Cellulose nanofibrils with and without nanosilica for the performance enhancement of Portland cement systems.pdf,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 285, no. January 2021, p. 121547, 2021.
- [56] F. Sanchez and K. Sobolev, “Nanotechnology in concrete – A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. March 2010, pp. 2060–2071, 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.

- [57] L. Vaca Arciga, D. Cruz Moreno, G. Fajardo San Miguel, and R. Orozco Cruz, "Uso de nano-SiO₂ como tratamiento superficial de mantenimiento preventivo en concreto envejecido por carbonatación," *Alconpat*, vol. 10, no. 3, pp. 1–9, 2020.
- [58] M. R. Cabral, N. E. Y., and J. Fiorelli, "Evaluation of effect of accelerated carbonation in cement-bagasse panels after cycles of wetting and drying," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–7, 2017.
- [59] J. Wei and C. Meyer, "Degradation rate of natural fiber in cement composites exposed to various accelerated aging environment conditions," *Corros. Sci.*, vol. 88, no. 7, pp. 118–132, 2014.
- [60] S. W. Mumenya, R. B. Tait, and A. M. G., "Mechanical behaviour of Textile Concrete under accelerated ageing conditions.pdf," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 1, pp. 580–588, 2010.
- [61] Z. Zhang, W. He, J. Zheng, G. Wang, and J. Ji, "Rice Husk Ash-Derived Silica Nanofluids: Synthesis and Stability Study," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 502, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1726-9.
- [62] S. K. Sharma, G. Sharma, and K. Bhardwaj, "Synthesis of silica and carbon-based nanomaterials from rice husk ash by ambient fiery and furnace sweltering using a chemical method.pdf," *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 8, no. 2, pp. 1002–1025, 2022.
- [63] 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, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.025.
- [64] E. M. Ginting, B. Wirjosentono, N. Bukit, and H. Agusnar, "Preparation and Characterization of Rice Husk Ash as Filler Material in to Nanoparticles on Hdpe Thermoplastic Composites," *Chem. Mater. Res.*, vol. 6, no. 7, pp. 2225–956, 2014.
- [65] A. S. Dahlan, "Impact of nanotechnology on high performance cement and concrete," *J. molecar Struct.*, vol. 1223, no. July 2020, pp. 10–13, 2021.
- [66] M. Seifan, S. Mendoza, and A. Berenjjan, "Mechanical properties and durability performance of fly ash based mortar containing nano- and micro-silica additives," *Constr. Build. Mater.*, vol. 252, no. April 2020, pp. 119–121, 2020.
- [67] M. Balapour, A. Joshaghani, and F. Althoey, "Nano-SiO₂ contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete : A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 181, no. 3, pp. 27–41, 2018, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.266>.
- [68] M. Zahedi, A. A. Ramezaniapour, and A. M. Ramezaniapour, "Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration.pdf," *Constr. Build. Mater.*, vol. 78, no. 2, pp. 354–361, 2015.
- [69] C. Sekhar Das, T. Dey, R. Dandapat, and B. Bhusan Mukharjee, "Performance evaluation of polypropylene fibre reinforced recycled aggregate concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 189, no. 2, pp. 649–659, 2018.
- [70] H. Zhang *et al.*, "A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 4, pp. 1263–1267, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.09.045.
- [71] L. Sun and K. Gong, "Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 5861–5877, 2001, doi:

- 10.1021/ie010284b.
- [72] S. Azat, A. V Korobeinyk, K. Moustakas, and V. J. Inglezakis, “Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan,” *J. Clean. Prod.*, vol. 217, no. January 2019, pp. 352–359, 2019.
- [73] J. Sierra Aguilar, “Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en Colombia,” 2009.
- [74] 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, doi: 10.1021/ie071657x.
- [75] Coordinación general de minería, “Perfil del mercado del sílice,” México, 2014.
- [76] American Concrete Institute, “ACI 116R-90. Cement and Concrete Terminology,” 2000. [Online]. Available: [http://dl.mycivil.ir/dozanani/ACI/ACI 116R-00 Cement and Concrete Terminology_MyCivil.ir.pdf](http://dl.mycivil.ir/dozanani/ACI/ACI_116R-00_Cement_and_Concrete_Terminology_MyCivil.ir.pdf).
- [77] Cedex, “Ficha Técnica: Humo de Sílice.” pp. 1–14, 2012.
- [78] P. P. Nayak and A. K. Datta, “Synthesis of SiO₂-Nanoparticles from Rice Husk Ash and its Comparison with Commercial Amorphous Silica through Material Characterization,” *Nayak, P. P.*, vol. 1, no. September 2020, pp. 1–6, 2021, doi: 10.1007/s12633-020-00509-y.
- [79] B. G. M. Gapinski and J. Scanlon, “Silica Fume, history and applications,” *Norchem Tech. Pap. Artic. 2006.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–14, 2006.
- [80] I. Standards, *Standard Terminology Relating to Nanotechnology*. 2020, pp. 1–3.
- [81] M. C. Roco, “Nanoparticles and nanotechnology research,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 1, pp. 1–6, 1999, doi: 10.1023/A:1010093308079.
- [82] T. Tsuzuki and P. G. McCormick, “Mechanochemical synthesis of nanoparticles,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 16–17, pp. 5143–5146, 2004, doi: 10.1023/B:JMISC.0000039199.56155.f9.
- [83] D. F. Hincapie, S. P. Rojas Hernández, F. Castaño González, K. N. Parra Castaño, and L. R. Giraldo Torres, “Obtención, funcionalización y aplicaciones biomédicas de las Nanopartículas de Sílice Mesoporosa: una revisión,” *Dyna*, vol. 87, no. 215, pp. 239–253, 2020, doi: 10.15446/dyna.v87n215.88586.
- [84] M. Ramezani and T. Neitzert, “Mechanical milling of aluminum powder using planetary ball milling process,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 55, no. 2, pp. 790–798, 2012, [Online]. Available: http://www.journalamme.org/papers_vol55_2/58288.pdf.
- [85] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [86] Á. Sanjuán and S. Chinchón, *Introducción a la fabricación y normalización del Cemento Portland*, vol. 34, no. 11. 2014.
- [87] S. Monteagudo, *Estudio microestructural y de los procesos de hidratación de cementos con adiciones*. 2014.
- [88] W. Wongkeo, P. Thongsanitgarn, K. Pimraksa, and A. Chaipanich, “Compressive strength , flexural strength and thermal conductivity of autoclaved concrete block made using bottom ash as cement replacement materials,” *Mater. Des.*, vol. 35, no.

- September, pp. 434–439, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.08.046.
- [89] G. Pachideh and M. Gholhaki, “Effect of pozzolanic materials on mechanical properties and water absorption of autoclaved aerated concrete,” *J. Build. Eng.*, vol. 26, no. February, p. 100856, 2019, doi: 10.1016/j.jobe.2019.100856.
- [90] Y. Chen, J. Chang, Y. Lai, and M. M. Chou, “A comprehensive study on the production of autoclaved aerated concrete : Effects of silica-lime-cement composition and autoclaving conditions,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 153, no. March 2017, pp. 622–629, 2017.
- [91] Y. Zhang *et al.*, “Comparison of the tensile behaviour enhancement of cement paste incorporated with μ m- and mm-scale cellulose fibres at the early curing age,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 322, no. December 2021, pp. 1–18, 2022.
- [92] Asogras y sus Asociados, “Al 2020, demanda de cemento en Colombia podría casi duplicarse: Argos,” 2020.
- [93] M. A. Giraldo M. and J. I. Tobón, “Mineralogical Evolution of Portland Cement During Hydration Process,” *Dyna*, vol. 73, no. 148, pp. 69–81, 2006, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614807>.
- [94] J. I. Tobón, “Evaluación del desempeño del cemento Portland adicionado con nanopartículas de sílice,” 2011.
- [95] D. Rezaei, “Nanotechnology, a step toward sustainable architecture,” *J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 13, no. 16, pp. 6692–6699, 2018, doi: 10.3923/jeasci.2018.6692.6699.
- [96] S. Du, J. Wu, O. Alshareedah, and X. Shi, “Nanotechnology in cement-based materials: A review of durability, modeling, and advanced characterization,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 9, pp. 1213–1242, 2019, doi: 10.3390/nano9091213.
- [97] ASTM, “Standard Terminology Relating to Nanotechnology,” *Astm*, vol. 06, no. Reapproved 2012, pp. 2012–2015, 2015, doi: 10.1520/E2456-06R12.2.
- [98] 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, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.09.028.
- [99] 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, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.119.
- [100] 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, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00171-9.
- [101] A. M. Onaizi, G. Fahim, N. Hasanah, A. Shukor, M. Amran, and M. Samadi, “Effect of nanomaterials inclusion on sustainability of cement-based concretes : A comprehensive review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 306, no. April, p. 124850, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124850.
- [102] D. Adak, M. Sarkar, and S. Mandal, “Effect of nano-silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 70, no. July 2014, pp. 453–459, 2014.
- [103] 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, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00133-1.

- [104] T. J.I., R. O.J., and P. J., “Comparative Analysis of Performance of Portland Cement Blended With Nanosilica and Silica Fume,” *Dyna*, vol. 77, no. 163, pp. 37–46, 2010.
- [105] 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, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.06.044.
- [106] 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, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.148.
- [107] 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, no. June, pp. 365–370, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.08.013.
- [108] 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.
- [109] T. E. N. Cubrimiento, G. Lopez, and I. S. O. S. Order, *INTERNATIONAL STANDARD ISO specification and test methods. Fibre-cement flat sheets, products and specification adn test methods.*, vol. 06. 2017, pp. 1–54.
- [110] P. Niewiadomski, J. Hola, and A. Cwirzen, “Study on properties of self-compacting concrete modified with nanoparticles.pdf,” *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 18, no. 1, pp. 877–866, 2018.
- [111] D. F. Hincapié Rojas, “Elaboración y caracterización de placas de fibrocemento adicionadas con nanopartículas de sílice,” 2018.
- [112] Icontec, *NTC 4694 - Fibercement Corrugated Sheets For Covering and Sheeting*. 2002, pp. 1–25.
- [113] V. Laverde, A. Marin, J. M. Benjumea, and M. Rincón Ortiz, “Use of vegetable fibers as reinforcements in cement-matrix composite,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 1, no. 340, p. 127729, 2022.
- [114] A. G. Perera and P. Sancha, “Alternativas de reducción de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) en la producción de cemento .,” *Innovar*, vol. 26, no. 60, pp. 51–66, 2016, doi: 10.15446/innovar.v26n60.55532.citaci.
- [115] Colciencias - Gobierno de Colombia, *Libro verde 2030 – Colciencias*. 2018.
- [116] M. Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, *Anexo 9 - Demandas Territoriales*. 2020, pp. 1–34.
- [117] L. de innovación pública Alcaldía de Manizales, *VISIÓN 2030 MANIZALES : Una apuesta por una ciudad sostenible*. 2021, pp. 1–101.
- [118] Naciones Unidas, *La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: una oportunidad para América Latina y el Caribe (LC/G. 2681-P/Rev., no. 10*. 2018.
- [119] S. Geisendorf, “The circular economy and circular economic concepts — a literature analysis and redefinition,” *Int. Bus. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1002/tie.21924.
- [120] Consejo Nacional de Política Económica y Social, “CONPES 3934: Política de Crecimiento Verde,” *Departamento Planeación Nac. - DNP-*, pp. 1–114, 2018.
- [121] Departamento Nacional de Planeación, “Documento CONPES 3874. Política Nacional Para La Gestión Integral De Residuos Solidos,” *Cons. Nac. Política*

- Económica y Soc. República Colomb. Nac. Planeación*, pp. 1–73, 2016.
- [122] Departamento Nacional de Planeación, “Plan Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación,” *Cons. Nac. Política Económica y Soc. República Colomb. Nac. Planeación*, vol. 01, no. 01, pp. 1–73, 2016, doi: 10.18259/ing.2016001.
- [123] S. Duque *et al.*, “Línea base cadena productiva del cultivo de arroz,” Bogotá, 2019.
- [124] 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, doi: 10.1016/j.msea.2006.03.010.
- [125] R. Yu, P. Spiesz, and H. J. H. Brouwers, “Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 65, no. 1, pp. 140–150, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.063.
- [126] J. Camiletti, A. M. Soliman, and M. L. Nehdi, “Effect of nano-calcium carbonate on early-age properties of ultrahigh-performance concrete,” *Mag. Concr. Res.*, vol. 65, no. 5, pp. 297–307, 2013, doi: 10.1680/mac.12.00015.
- [127] M. Devasena and V. Sangeetha, “Implications of Nano-Titanium Dioxide Incorporation in Cement Matrix: A Review,” *J. Inst. Eng. Ser. D*, vol. 102, no. 2, pp. 567–573, 2021, doi: 10.1007/s40033-020-00247-w.
- [128] Y. F. Li, J. Zhou, and L. W. Gao, “Effect of carbon nanotubes on mechanical properties of cement composites,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 915–916, no. 9, pp. 768–771, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.915-916.768.
- [129] Q. Fu, X. Zhao, Z. Zhang, W. Xu, and D. Niu, “Effects of nanosilica on microstructure and durability of cement-based materials,” *Powder Technol.*, vol. 404, no. 1, p. 117447, 2022, doi: 10.1016/j.powtec.2022.117447.
- [130] F. N. Costa and D. V. Ribeiro, “Reduction in CO₂ emissions during production of cement, with partial replacement of traditional raw materials by civil construction waste CCW,” *J. Clean. Prod.*, vol. 276, no. 1, p. 123302, 2020.
- [131] J. I. Tobón, O. J. Restrepo Baena, and J. J. Payá Bernabeu, “Adición de nanopartículas al cemento Portland,” *Dyna*, vol. 152, no. June, pp. 277–291, 2007.
- [132] J. I. Tobón, O. J. Restrepo, and P. J., “Comparative analysis of performance of portland cement blended with nanosilica and silica fume,” *Dyna*, vol. 163, no. September, pp. 12–7353, 2010.
- [133] 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, doi: 10.1016/j.proeng.2017.02.122.
- [134] S. Ventura-cruz and A. Tecante, “Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste : Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices,” *Food Hydrocoll.*, vol. 118, no. March, pp. 1067–1071, 2021.
- [135] N. Johar, I. Ahmad, and A. Dufresne, “Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 37, no. 1, pp. 93–99, 2012, doi: 10.1016/j.indcrop.2011.12.016.
- [136] 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, doi: 10.1021/ie9604536.
- [137] D. F. Hincapie Rojas, P. Pineda Gomez, and A. Rosales Rivera, “Synthesis and

- characterisation of submicron silica particles from rice husk,” *Green Mater.*, vol. 10, no. August, pp. 1–8, 2018.
- [138] D. M. Gómez Mejía, F. N. Jiménez García, and D. F. Hincapié Rojas, “Efecto de la adición de sílice obtenida a partir de la cascarilla de arroz sobre propiedades físico-químicas y mecánicas del fibrocemento,” 2022.
- [139] D. Kong, J. Corr, D. Y. Yang, and S. P. Shah, “Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 63, no. 1, pp. 30–41, 2015.
- [140] P. Feng, H. Chang, X. Liu, S. Ye, X. Shu, and Q. Ran, “The significance of dispersion of nano-SiO₂ on early age hydration of cement pastes,” *Mater. an*, vol. 186, no. 1, p. 108320, 2020.
- [141] A. Bagheri, T. Parhizkar, H. Madani, and A. M. Raisghasemi, “The influence of different preparation methods on the aggregation status of pyrogenic nanosilicas used in concrete,” *Mater. Struct.*, vol. 46, no. 1, pp. 135–143, 2013, doi: 10.1617/s11527-012-9889-z.
- [142] ASTM C305 -20, “ASTM C305 - 20 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency,” 2020. .
- [143] 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, no. 1, pp. 900–905, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.148.
- [144] ASTM C109/109M -16a, *Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in. or cube specimens)*, vol. 04. 2016, pp. 1–10.
- [145] ASTM C78-02, *Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Three-point bending test)*. 2015, pp. 1–3.
- [146] D. C. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, Editorial Limusa S.A. 2004.
- [147] H. Guitierrez Pulido and R. De la Vara Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*, vol. 2, no. 5. 2007.
- [148] B. A. J. A. Angulo, “Evaluación de ceniza de cascarilla de arroz y tipos de agregados finos sobre la compresión, sorptividad y densidad de morteros de cemento portland tipo I, Trujillo 2017,” *Univ. Priv. del Norte*, p. 20, 2018.
- [149] T. Zuñiga, “Estudio térmico, eléctrico y morfológico de membranas nanoestructuradas basadas en polivinil alcohol (PVA), quitosan (Cs), ácido hipofosforoso H₃PO₂ y óxido de niobio Nb₂O₅,” Universidad del Valle, 2016.
- [150] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental 6ta Edición*. 2008.
- [151] M. H. Shahrokh Abadi, A. Delbari, Z. Fakoor, and J. Baedi, “Effects of annealing temperature on infrared spectra of SiO₂ extracted from rice husk,” *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 6, no. 1. pp. 41–45, 2015, doi: 10.4416/JCST2014-00028.
- [152] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *Materials Science and Engineering, 4th Edition*. 2004.
- [153] 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.

- [154] M. A. Gutiérrez, A. Disciplinar, and L. S. Velasquez, “Análisis de la resistencia a la compresión y flexión en morteros activados alcalinamente con ceniza volante sin la utilización de cemento portland,” 2017.
- [155] ASTM International, *ASTM E2769 - 18 Standard Test Method for Elastic Modulus by Thermomechanical Analysis Using Three-Point Bending and Controlled Rate of Loading*. 2018, pp. 1–5.
- [156] Rashid M. A. and Mansur M. A., “Considerations in producing high strength concrete,” *J. Civ. Eng.*, vol. 37, no. 1, pp. 53–63, 2009.
- [157] W. Absorption, A. S. Gravity, R. Brick, and D. Measurements, “Standard Test Methods for Apparent Porosity , Liquid Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum,” 2020. doi: 10.1520/C0830-00R16.2.
- [158] D. Jiang, P. An, S. Cui, S. Sun, J. Zhang, and T. Tuo, “Effect of Modification Methods of Wheat Straw Fibers on Water Absorbency and Mechanical Properties of Wheat Straw Fiber Cement-Based Composites,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 503–517, 2020.
- [159] S. A. S. Akers and J. B. Studinka, “Ageing behaviour of cellulose fibre cement composites in natural weathering 1989,” *Int. J. Cem. Compos. Light. Concr.*, vol. 11, no. 2, pp. 93–97, 1989.
- [160] A. Bazargan, Z. Wang, J. P. Barford, J. Saleem, and G. McKay, “Optimization of the removal of lignin and silica from rice husks with alkaline peroxide,” *J. Clean. Prod.*, vol. 260, no. July, p. 120848, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120848.
- [161] M. Belén, A. Vera, T. Floralba, and L. González, “UV-Absorption of lignin structures extracted from agricultural wastes,” 2020.
- [162] S. De, S. Mishra, E. Poonguzhali, M. Rajesh, and K. Tamilarasan, “Fractionation and characterization of lignin from waste rice straw: Biomass surface chemical composition analysis,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 145, no. September, pp. 795–803, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.068.
- [163] S. Rashid and H. Dutta, “Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 154, no. May, p. 112627, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112627.
- [164] K. Bhandari, S. Roy, M. Arup, and Á. M. Á. Rice, “Synthesis and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Rice Husk,” *J. Inst. Eng. India*, vol. 1, no. August, pp. 1–10, 2020.
- [165] H. Saadiah, F. Nadia, J. Zhu, and M. Wakisaka, “Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 260, no. February, p. 117789, 2021.
- [166] R. Husk, M. Irradiation, and T. P. Scheme, “Feasibility Study and Structural Analysis of Cellulose isolated from rice husk,” *BioResources*, vol. 11, no. 3, pp. 5751–5766, 2016.
- [167] M. K. M. Haafiz, S. J. Eichhorn, A. Hassan, and M. Jawaid, “Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 93, no. January, pp. 628–634, 2013.
- [168] X. Chen, J. Yu, Z. Zhang, and C. Lu, “Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 85, no. 1, pp.

245–250, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.02.022.

- [169] L. Noor *et al.*, “Modification of cellulose degree of polymerization by superheated steam treatment for versatile properties of cellulose nanofibril film,” *Cellulose*, vol. 2, no. April, pp. 1–13, 2020.
- [170] L. Segal, A. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, “An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer,” *Text. Res. J.*, vol. 1, no. 1, pp. 786–794, 1959.
- [171] S. Islam, N. Kao, S. N. Bhattacharya, R. Gupta, and P. K. Bhatt, “Effect of low pressure alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 0, no. January, pp. 1–15, 2017.
- [172] J. P. de Oliveira *et al.*, “Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel,” *Food Chem.*, vol. 221, no. October 2016, pp. 153–160, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.048.
- [173] R. Ortega-toro and A. C. Boix, “Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 191, no. July, pp. 205–215, 2018.
- [174] A. M. Das, A. A. Ali, and M. P. Hazarika, “Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 112, pp. 342–349, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.06.006.
- [175] J. Da Silva, C. R. Da Cunha, F. L. S. De Carvalho, U. P. Rodrigues Filho, P. R. Oliveira, and M. A. Segatto Silva, “Obtaining high purity silica from rice hulls,” *Quim. Nova*, vol. 33, no. 4, pp. 794–797, 2010, doi: 10.1590/s0100-40422010000400005.
- [176] D. F. Hincapié Rojas, P. Pineda Gómez, and A. Rosales Rivera, “Production And Characterization Of Silica Nanoparticles From Rice Husk,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 67–73, 2019, doi: 10.5185/amlett.2019.2142.
- [177] S. Sankar *et al.*, “Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by chemical method,” *Ceram. Int.*, vol. 6, no. 3, pp. 1–14, 2015.
- [178] G. Li and C. K. Y. Leung, “Using nano-silica to improve mechanical and fracture properties of fiber-reinforced high-volume fly ash cement mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 1, no. December 2019, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117853.
- [179] T. Horng-Liou and C. Chen Yang, “Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 2, pp. 521–529, 2011.
- [180] L. T. Nghiem and N. Q. Hien, “Preparation and characterization of nanosilica from rice husk ash by chemical treatment combined with calcination,” *Vietnam J. Chem.*, vol. 55, no. 4, pp. 455–459, 2017, doi: 10.15625/2525-2321.2017-00490.
- [181] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials, Synthesis, properties & applications*. Imperial College Press. 2004.
- [182] 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, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.06.010.

- [183] C. Ftikos and D. Kiatos, “The effect of chlorides on the formation of belite and alinite phase,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 49–54, 1994.
- [184] R. Hosseinpourpia, A. Varshoe, M. Soltani, P. Hosseini, and H. Z. Tabari, “Production of waste bio-fiber cement-based composites reinforced with nano-SiO₂ particles as a substitute for asbestos cement composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 31, no. January, pp. 105–111, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.102.
- [185] 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, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.02.005.
- [186] M. Heikal and S. A. E. M. El-awney, “Hydration characteristics, thermal expansion and microstructure of cement pastes and mortars containing nano-SiO₂,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 59, no. February, pp. 151–160, 2013.
- [187] H. Biricik and N. Sarier, “Comparative study of the characteristics of nanosilica, silica fume and fly ash incorporated cement mortars,” *Mater. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 570–582, 2014, doi: 10.1590/S1516-14392014005000054.
- [188] Y. Tang, G. Liu, K. Schollbach, Y. Chen, W. Chen, and H. J. H. Brouwers, “Re-cementation effects by carbonation and the pozzolanic reaction on LWAs produced by hydrated cement paste powder,” *J. Clean. Prod.*, vol. 377, no. July, p. 134529, 2022.
- [189] F. Kontoleonos, P. E. Tsakiridis, A. Marinos, V. Kaloidas, and M. Katsioti, “Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration : Physicochemical and microstructural characterization,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, no. April, pp. 347–360, 2012.
- [190] M. Ashraf, A. N. Khan, Q. Ali, J. Mirza, A. Goyal, and A. M. Anwar, “Physico-chemical , morphological and thermal analysis for the combined pozzolanic activities of minerals additives,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. March, pp. 2207–2213, 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.12.008.
- [191] 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.”
- [192] 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, doi: 10.1016/S0960-8524(98)00031-5.
- [193] M. Berra, F. Carassiti, T. Mangialardi, A. E. Paolini, and M. Sebastiani, “Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes.pdf,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, no. 2, pp. 666–675, 2012.
- [194] 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.
- [195] C. M. R. Dias, M. A. Cincotto, H. Savastano Jr., and V. M. John, “Long-term aging of fiber-cement corrugated sheets – The effect of carbonation, leaching and acid

- rain,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, no. November, pp. 255–265, 2008, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2007.11.001.
- [196] M. Aly, M. S. J. Hashmi, A. G. Olabi, M. Messeiry, E. F. Abadir, and A. I. Hussain, “Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behaviour of waste-glass cement mortar,” *J. Mater.*, vol. 33, no. July, pp. 127–135, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.07.008.
- [197] 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, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.01.003.
- [198] J. E. Mejia-Ballesteros, L. Rodier, R. Filomeno, H. Savastano, J. Fiorelli, and M. F. Rojas, “Influence of the fiber treatment and matrix modification on the durability of eucalyptus fiber reinforced composites,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 124, no. February, p. 104280, 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104280.
- [199] T. Ji, “Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂,” vol. 35, pp. 1943–1947, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.07.004.
- [200] J. I. Tobón, J. P. Bernabeu, and O. A. M. Reales, “Performance of white Portland cement matrixes blended with nanosilica and limestone for architectural applications,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 28, no. 9, pp. 606–615, 2016, doi: 10.1680/jadcr.16.00015.
- [201] M. Heikal, O. K. Al-duaij, and N. S. Ibrahim, “Microstructure of composite cements containing blast-furnace slag and silica nano-particles subjected to elevated thermally treatment temperature,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 93, no. 5, pp. 1067–1077, 2015.
- [202] M. Gesoglu, E. Güneyisi, D. S. Asaad, and G. F. Muhyaddin, “Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites : Comparison of nanosilica and microsilica,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 102, no. 2, pp. 706–713, 2016.
- [203] 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. 1, pp. 539–545, 2007.
- [204] J. Shih, T. Chang, and T. Hsiao, “Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 424, no. November 2005, pp. 266–274, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.03.010.
- [205] T. Ji, “Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1943–1947, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.07.004.
- [206] G. Land and D. Stephan, “The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 4, pp. 1011–1017, 2012, doi: 10.1007/s10853-011-5881-1.
- [207] X. Ma, T. He, Y. Xu, R. Yang, and Y. Sun, “Hydration reaction and compressive strength of small amount of silica fume on cement-fly ash matrix,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 16, no. February, pp. 1–15, 2022.
- [208] R. Abhishek and R. R. Nayaka, “Overview on evaluation of the mechanical, durability properties and microstructure of Nano-Silica assimilated cement

- composites (Nano-SAC),” *Mater. Today Proc.*, vol. 58, no. 1, pp. 1431–1435, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.351.
- [209] M. Balapour, A. Joshaghani, and F. Althoey, “Nano-SiO₂ contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete : A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 181, no. 1, pp. 27–41, 2018.
- [210] B. Byung, W. Jo, C. H. Kim, and J. H. Lim, “Investigations on the Development of Powder Concrete with Nano-SiO₂ Particles,” *J. Civ. Eng.*, vol. 11, no. 1, pp. 37–42, 2007.
- [211] J. Wei and C. Meyer, “Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 73, no. April, pp. 1–16, 2015.
- [212] J. Li *et al.*, “Research progresses of fibers in asphalt and cement materials : A review,” *J. road Eng.*, vol. 3, no. September 2022, pp. 35–70, 2023.
- [213] M. I. Khan and Y. M. Abbas, “Fiber – Matrix Interactions in Fiber-Reinforced Concrete : A Review,” *Civ. Mech. Eng.*, vol. 41, no. 1, pp. 1183–1198, 2016, doi: 10.1007/s13369-016-2099-1.
- [214] W. Ashraf and J. Olek, “Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 13, pp. 6173–6191, 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9909-4.
- [215] S. Steiner, B. Lothenbach, T. Proske, A. Borgschulte, and F. Winnefeld, “Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 135, no. May, p. 106116, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106116.
- [216] H. Vanoutrive, P. Minne, I. Van De Voorde, Ö. Cizer, and E. Gruyaert, “Carbonation of cement paste with GGBFS : Effect of curing duration , replacement level and CO₂ concentration on the reaction products and CO₂ buffer capacity,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 129, no. August 2021, p. 104449, 2022.
- [217] B. Chen *et al.*, “Comparative kinetics study on carbonation of ettringite and meta-ettringite based materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 137, no. August, p. 106209, 2020.
- [218] S. Frías-Gutiérrez, M. Revuelta-Muñoz, and C. Pacheco-Bustos, “Análisis del ciclo de vida (ACV): De un cemento producido con reemplazo de cáscara de huevo y cáscara de arroz,” *Prod. + Limpia*, vol. 17, no. 1, pp. 88–110, 2022, doi: 10.22507/pml.v17n1a6.
- [219] ISO ORG, *Gestion ambiental - Análisis del ciclo de vida - Requisitos y directrices*, vol. 07. 2006, p. 15.