

UNPA
Universidad del Papaloapan
Terra Ubellima, Mens Aperta

Tesis de Maestría

Estudio del desempeño de compositos híbridos de matriz celulósica

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas

Presenta:

LCQ. Leticia Vásquez Zacarías

Director: Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez

Co-director: Dr. Tezozomoc Pérez López

San Juan Bautista Tuxtepec Oaxaca, 2017.

DECLARACION DE ORIGINALIDAD

Declaro que la siguiente tesis de maestría fue elaborada totalmente por mí y revisada por mi director de tesis. Todos los fragmentos recabados de textos han sido referenciados como tal.

Se agradece explícitamente a aquellos que han facilitado algún equipo o método durante la realización de este trabajo.

Atentamente

LCQ Leticia Vásquez Zacarías.

RESUMEN

Se sintetizaron diez muestras de composito híbrido de matriz celulósica obtenida de la celulosa de rechazo del proceso de reciclado de papel que ha sido reforzada con ceniza de bagazo de caña de azúcar. Además se han preparado dos muestras de composito híbrido de materia prima pura como comparativo. Las muestras se aglutinaron por adición de resina acrílica y se moldearon de acuerdo a la norma considerada. De entre las doce muestras obtenidas, algunas se sometieron a caracterización de tipo microestructural por medio de las técnicas de FT-IR, DRX, MEB, TGA, DSC, DMA y macroestructural por medio de las pruebas de absorción de agua, resistencia a la compresión mecánica, resistencia a la corrosión del acero embebido en la muestra y prueba de envejecimiento acelerado, aplicando la norma que se podía ajustar al propósito final del material. De acuerdo a los resultados registrados el composito aglutinado de mejor desempeño para los propósitos de la industria de la construcción son, tanto el que contiene sólo composito híbrido, como el que contiene composito híbrido adicionado con microesferas de silica.

ABSTRACT

The wasted cellulose from the slurry of paper recycling process was used as matrix reinforced with sugarcane bagasse ash to synthesize ten samples of hybrid composite new materials. Another two samples more were prepared with pure raw materials for comparison purpose. Every sample was agglutinated by adding emulsion of acrylic resin and molded according to the standard test chosen. Among the twelve samples formed some were subjected to characterization of microstructural type using techniques of FT-IR, XRD, SEM, TGA, DSC, DMA and of macrostructural type by testing water absorption, compressive strength resistance, corrosion resistance of the steel embedded in the sample and accelerated aging test by applying the standard test closer to the final purpose of the material. According to the registered results the best performance was shown by the samples of hybrid composite only and the sample containing also silica microspheres for suitable application in the building industry.

D E D I C A T O R I A

A DIOS

Por permitirme cumplir una meta más en mi vida, gozar de salud y estar con mis seres queridos.

A MI ESPOSO

Por su tiempo, paciencia, amor y apoyo incondicional durante mis estudios de maestría y en la redacción de la tesis. Gracias por estar conmigo

A MIS PADRES

Por estar siempre a mi lado y darme ánimos, por compartir los momentos de felicidad y tristeza, mil gracias.

A MIS HERMANOS

Por los momentos de alegría y tristeza que hemos pasado juntos durante nuestro desarrollo, por que a pesar de las diferencias y malos momentos somos una familia.

A G R A D E C I M I E N T O S

A la Dra. Martha Poisot, por todos los conocimientos brindados durante este proyecto innovador y por la amistad que hizo más amena el ambiente de trabajo.

Al Dr. Tezozomoc Pérez López, CICORR UAC, por seguir trabajando con nosotras en este proyecto y apoyarnos con las pruebas de envejecimiento acelerado.

Al Dr. Edgar Adrián Franco Urquiza, Ing. Ricardo y Alma Jael, CIDESI QUERETARO. Por recibirme en mi estancia de investigación, brindarme un lugar de trabajo y apoyarme con los ensayos de TGA, DSC y DMA.

A mi comité revisor, Dr. Roberto Suárez Orduña, Dra. Laura Patricia Rivas Vázquez, Dr. Jorge Conde Acevedo, Dra. María de los Ángeles Vargas Hernández y al Dr. Aurelio Ramírez Hernández, gracias por el tiempo que se tomaron en revisar este trabajo aportando sus comentarios y críticas para mejorar la tesis.

Al Ing. Jorge A. Castro Viazcan y su equipo de trabajo del Laboratorio de Control de Calidad de materiales S.A de C.V. por su amabilidad, buen trato y el apoyo para llevar a cabo las pruebas de resistencia a la compresión.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología; CONACYT, por apoyarme con beca de posgrado

Al Dr. Guillermo Ramírez Galicia por su amistad y apoyo en todo momento.

A la Universidad del Papaloapan UNPA, por ser mí casa de estudios y por facilitarme un lugar de trabajo en el laboratorio de Química.

A mis compañeros de este proyecto a **María Concepción Rodríguez y Daniel Santos** por el trabajo en equipo en la limpieza de la materia prima para la elaboración del composito.

A mis amigos **Cristina y Clemente** que con sus buenos deseos han hecho posible la culminación de este proyecto.

A mis compañeros de Maestría en Ciencias Químicas.

Contenido

RESUMEN	3
ABSTRACT	4
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Referencias	15
2. ANTECEDENTES	16
2.1 Referencias	22
3. PROBLEMAS A RESOLVER	24
3.1 Justificación.....	24
3.2 Hipótesis	25
3.3 OBJETIVOS	26
3.3.1 Objetivo general.....	26
3.3.2 Objetivos específicos	26
4. METODOLOGÍA	27
4.1 Preparación de materia prima secundaria.....	28
4.2 Compositos híbridos adicionados, aglutinados y moldeados en cilindros.	30
4.2.1 Muestras cilíndricas con varilla de acero embebido.	32
4.2.2 Absorción de agua	34
4.2.3 Resistencia a la compresión mecánica.....	35
4.2.4 Espectroscopia infrarrojo.....	36
4.2.5 Difracción de Rayos X.....	37
4.2.6 Microscopia electrónica de barrido	37
4.3 Compositos híbridos, adicionados, aglutinados y moldeados en cubos.	38
4.3.1 Análisis termogravimétrico	41
4.3.2 Análisis mecánico dinámico	41
4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido	42
4.3.4 Envejecimiento acelerado	43
4.4 Referencias	45
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
5.1. Materias primas secundarias.....	47
5.2. Compositos híbridos aglutinados	53

5.3. Muestras cilíndricas	56
5.3.1 Absorción de agua	56
5.3.2 Resistencia a la compresión mecánica	58
5.3.3 Espectroscopia IR	60
5.3.4 Difracción de Rayos X	62
5.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	64
5.3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica	66
5.4. Muestras cúbicas	69
5.4.1 Absorción de agua	69
5.4.2 Resistencia a la compresión mecánica	70
5.4.3 Espectroscopia IR	71
5.4.4 Difracción de Rayos X	74
5.4.5 Análisis Termogravimétrico	76
5.4.6 Análisis Dinámico Mecánico	82
5.4.7 Calorimetría Diferencial de Barrido	85
5.4.8 Cámara de Intemperismo Acelerado	87
5.5 Referencias	91
6. CONCLUSIONES	94
7. ANEXO	95

Índice de figuras

Figura 1.1 Producción de cemento Portland en el mundo	11
Figura 1.2 Residuos de ceniza, a) y de celulosa, b).....	14
Figura 2.1 Composito de polímero reforzado con fibras de celulosa por método de intercambio de solvente; i) Dispersión de las fibras, ii) Intercambio de solvente, iii) Fibra gelificada + solución polimérica, iv) Secado, v) Composito compactado	21
Figura 4.1. Compositos moldeados cilíndricos con y sin acero de refuerzo.	32
Figura 4.2. Acero de refuerzo embebido en muestra cilíndrica	33
Figura 4.3. Medición electroquímica de las muestras cilíndricas.	34
Figura 4.4. Medición de porcentaje de absorción de agua en muestras cilíndricas.	35
Figura 4.5. Procedimiento para la medición de IR.....	36
Figura 4.6. a) DRX D8 Advance y b) Microscopio electrónico de Barrido.....	37
Figura 4.7. Compositos moldeados cúbicos.....	39
Figura 4.8. Compositos moldeados en forma de cubos.....	40
Figura 4.9. Composito puro sin resina (CP175) y aglutinado y moldeado (CP175R).....	40
Figura 4.10. Medición en DMA de composito de materia prima secundaria.....	41
Figura 4.11. Proceso de medición en DMA de muestras de composito puro.....	42
Figura 4.12. Cámara ambiental de envejecimiento acelerado.....	43
Figura 4.13. Colocación de muestras en cámara de envejecimiento, a) Muestras cuadradas y b) Muestra sujeta con clip.	44
Figura 5.1. Espectro IR de celulosa, línea continua es celulosa lavada y línea discontinua es celulosa residual.....	49
Figura 5.2. DRX de celulosa, línea continua es celulosa lavada y línea discontinua es celulosa residual.....	50
Figura 5.3. Espectro de FTIR de ceniza de bagazo de caña de azúcar, seca.	51
Figura 5.4. DRX de ceniza de bagazo de caña de azúcar.	52
Figura 5.5. Espectro IR del composito híbrido aglutinado con resina acrílica (línea continua) comparado con celulosa lavada (línea punteada), ceniza seca (línea discontinua).....	54
Figura 5.6. DRX del composito híbrido aglutinado con resina acrílica.....	55
Figura 5.7. Muestras cilíndricas reforzadas con varilla.	57
Figura 5.8. Muestras cilíndricas de 28 días de edad preparadas según ASTM C 617.	59
Figura 5.9. Resistencia mecánica de muestras cilíndricas de 28 días de edad.	60
Figura 5.10. Espectro IR de muestras cilíndricas.	61
Figura 5.11. DRX de muestras cilíndricas.	63
Figura 5.12. DRX de muestras cilíndricas, amplificación.....	64
Figura 5.13. Micrografía de CT305 a 900X.	65
Figura 5.14. Micrografía de CT305 a 8000X.	66
Figura 5.15. Velocidad de corrosión de muestras expuestas a solución salina.	67

Figura 5.16. Muestras cúbicas de composito adicionado y aglutinado.....	69
Figura 5.17. Resistencia mecánica de muestras cúbicas de 28 días de edad.	71
Figura 5.18. Espectro IR de compositos aglutinados con resina RB.	72
Figura 5.19. Espectros IR de muestras cúbicas con microesferas.	73
Figura 5.20. Espectros IR de muestras cúbicas con perlas de uniceL.	73
Figura 5.21. DRX de muestras cúbicas con microesferas.....	74
Figura 5.22. DRX de muestras cúbicas con perlas de uniceL.....	75
Figura 5.23. Análisis termogravimétrico de las 8 muestras cúbicas.	77
Figura 5.24. Factor de pérdida y determinación de la Tg	83
Figura 5.25. Factor de pérdida y Tg, por máximo del factor de pérdida.	84
Figura 5.26. Flujo de calor de muestras cúbicas medido por DSC.	85
Figura 5.27. Flujo de calor de muestras cúbicas de composito puro, por DSC.....	86
Figura 5.28. Muestras a 300 horas de exposición en cámara de intemperismo.	88
Figura 5.29. Muestras a 600 horas de exposición en la cámara de intemperismo.	88
Figura 5.30. Muestras a 1000 horas de exposición en cámara de intemperismo.	88

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial está asociado con la generación de grandes volúmenes de subproductos, residuos industriales y principalmente gases de efecto invernadero. La producción de cemento es un sector industrial que emite gran cantidad de CO₂ (producir 1 tonelada de clinker genera aproximadamente 1 tonelada de CO₂) y consume gran cantidad de energía al llevar a cabo la fabricación de clinker por calentamiento de una mezcla de minerales de piedra caliza y laja de la corteza terrestre a temperatura alta (mayor a 1200°C) [1].

Las tendencias recientes de la producción mundial de cemento Portland demuestran que China domina la mayor parte del mercado seguido del continente asiático, excluida China, India y Japón, tal como se observa en la **Figura 1.1**, se espera que la capacidad de producción de cemento continúe entre 1.5 y 2.5 millones de toneladas anuales [3].

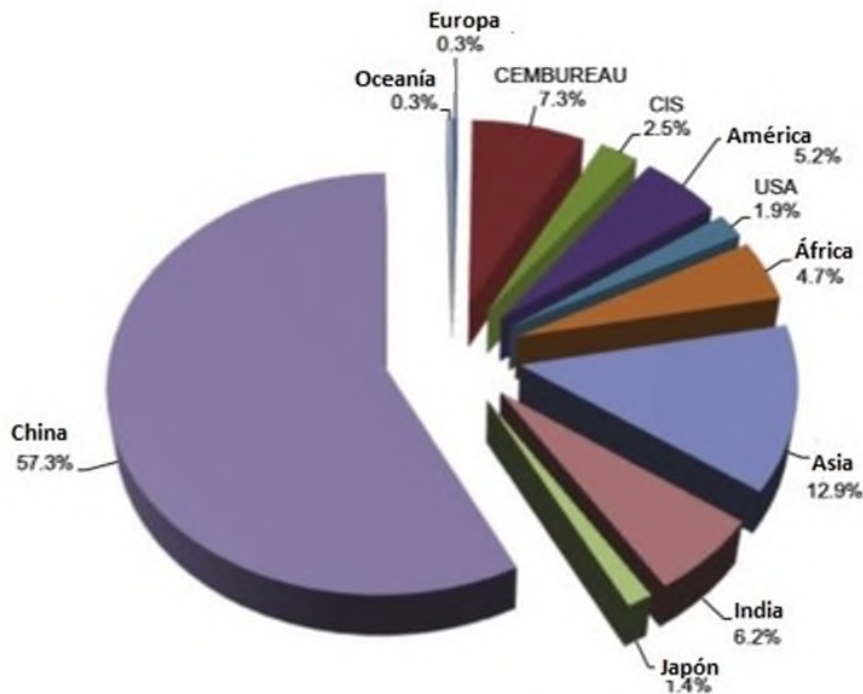


Figura 1.1 Producción de cemento Portland en el mundo [2].

En los últimos años se ha buscado emplear tecnologías limpias para producir concreto y entre los objetivos principales por alcanzar están: (a) la reducción de las emisiones de CO₂, (b) la reducción en el consumo de energía o combustible derivado de fósiles en el proceso de fabricación de cemento, (c) disminuir el uso de sustancias de riesgo para la salud humana o que dañan el medio ambiente, en las mezclas para obtener concreto, (d) ahorro en el uso de cemento por sustitución con residuos de cenizas volantes u otros residuos, (e) usar nuevos materiales en sustitución de cemento como polímeros inorgánicos, álcalis de cemento activado, cemento de magnesia, y cementos de sulfoaluminato, y (f) varias posibilidades de reciclaje de cemento/concreto y el uso de agregados alternativos. Por otro lado, se ha intentado contribuir en resolver los problemas acarreados por los métodos ineficientes de construcción al aplicar políticas o regulaciones propias de cada país/institución/industria buscando modificar la preferencia de la población en usar concreto fresco hoy día [4].

El diseño de edificios verdes debe por tanto comenzar con la elección y el uso de materiales sostenibles con características similares o mejores que los materiales de construcción tradicionales [5]. El término concreto verde se define como un concreto que utiliza material de desecho en al menos uno de sus componentes o su proceso de producción no conduce a la destrucción del medio ambiente. También debe contar con un alto rendimiento y la sostenibilidad de su ciclo de vida. El concreto verde sigue los tres principios de la sostenibilidad: impacto ambiental, económico y social. Los factores clave que se utilizan para identificar si el concreto es verde son: cantidad de cemento Portland que se sustituye en el material, proceso de fabricación y métodos, rendimiento e impactos de sostenibilidad [4,5].

En este sentido la innovación científica y tecnológica busca continuamente ofrecer a la sociedad nuevos materiales de construcción que eviten la generación de dióxido de carbono, sin consumir mucha energía en el proceso de producción de los materiales innovadores y competitivos.

Los materiales de construcción sostenibles son generados básicamente por medio del reciclaje de los residuos adecuados. Las características que presentan estos

residuos permiten sustituir parcial y/o totalmente a las materias primas provenientes de recursos no-renovables, de tal manera que se ha llamado a estos residuos, materias primas secundarias. Esta estrategia de reutilización de residuos permitirá reducir y en el mejor de los casos eliminar la práctica de verter los residuos de uso humano en basureros municipales para salvaguardar los recursos naturales no renovables preservando así el medio ambiente, ahorrando energía y reduciendo costos de producción. Sin embargo, para estar seguro de la eficacia y el éxito de este cambio es extremadamente importante que todos los requisitos exigidos por las normas técnicas para los materiales tradicionales queden totalmente satisfechas por los nuevos materiales [5].

En el campo de los concretos ecológicos, el foco de la investigación cae en el uso eficiente del clinker de cemento Portland y otros agregados para reducir el contenido de agua en el concreto [6]. La mayor ventaja del concreto moderno es la posibilidad de incluir algunos subproductos industriales en la mezcla de concreto [5,7] permitiendo obtener así nuevos materiales híbridos con propiedades mecánicas altamente satisfactorias y muy específicas. Sólo por mencionar algunos ejemplos se puede decir que se ha puesto en marcha gran esfuerzo de investigación para desarrollar concreto con alto contenido de ceniza volante y también se ha usado escoria granulada de alto horno sustituyendo parcialmente al cemento Portland y como agregado [7].

Este proyecto ha elegido trabajar con 2 residuos agroindustriales producidos en abundancia en la región de la cuenca del Papaloapan: ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA) del ingenio Adolfo López Mateos del grupo PIASA ya que cada zafra (periodo de cosecha de la caña para fabricar azúcar) genera 75 000 toneladas de ceniza, y rechazo de celulosa (CR) del proceso de reciclado de papel de la empresa BIOPAPPEL planta Oaxaca, que genera 80 toneladas de lodo de rechazo por día.

En la **Figura 1.2 a)** se puede observar la acumulación de ceniza de bagazo de caña de azúcar, CBCA, mientras que en la **Figura 1.2 b)** se aprecia la acumulación de lodo de rechazo de celulosa, CR, alrededor de las plantas y los árboles verdes. Fotos ilustrativas tomadas por la Dra. Martha Poisot, la primera en año 2016 y la segunda en año 2010, alrededor de las instalaciones de cada una de las empresas citadas.



a)



b)

Figura 1.2 Residuos de ceniza, a) y de celulosa, b).

A continuación en tema 2 se presentan algunos antecedentes de trabajos publicados acerca del uso de las fibras de celulosa y la ceniza como materias primas de materiales aplicados en la industria de la construcción.

1.1 Referencias

- [1] Frías, M., Vegas, I., García, R., & Vigil de la Villa, R. Nuevos materiales ecoeficientes a partir de residuos de la industria papelera como adiciones activas para la fabricación de cementos Portland. *Adv. Cem. Res.* 20(1)(2008) 23-30
- [2] Méndez, R., Borrachero, M. V., Payá, J., & Monzó, J. M. Tiles made of cement-based mortars containing pozzolans for use in social housing. *Boletin del instituto de la vivienda* vol.17, nº 045, (2002) 58-69.
- [3] Imbabi, M., Carrigan, C., & McKenna, S. Trends and developments in Green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 1, (2013) 194-216.
- [4] Suhendro, B. Toward green concrete for better sustainable environment. *Procedia Engineering*, 95, (2014) 305-320
- [5] Bignozzia, M. Sustainable cements for green buildings construction. *Procedia Engineering*, 21, (2011) 915-921
- [6] Proske, T., Hainer, S., Rezvani, M., & Graubner, C.A. Eco-friendly concretes with reduced water and cement content-mix design principles and application in practice. *Construction and building materials*, 67, (2014) 413-421.
- [7] Tomaa, I.O., Taranua, G., Tomaa, A.M., & Budescua, M. Influence of cement and sand type on the strength characteristics of mortars with various contents of green binder. *Procedia Engineering*, 21, (2011) 196-203.

2. ANTECEDENTES

Las fibras celulósicas como refuerzos de materiales compuestos de cemento constituyen una opción muy interesante para la industria de la construcción. El principal reto al utilizar las fibras de origen vegetal como reforzante de matriz de cemento es la degradación que sufren debido al efecto de la solución tampón de pH mayor a 13 que es resultado de la reacción entre el agua intersticial que se aloja en la red de poros del cemento con el hidróxido de calcio causando pérdida de adherencia entre las fibras y la matriz y al paso del tiempo la mineralización de las mismas mostrando su fragilidad [1, 2, 3].

Recientemente, en el congreso internacional de materiales compuestos celebrado en Julio de 2015 en Copenague se dio a conocer el estudio del efecto de los compositos de polímeros reforzados con fibras naturales en la rehabilitación por reforzamiento de las estructuras de concreto. Se prepararon 3 tipos de compositos de fibras: lino unidireccional, basalto e, híbridos de fibra de lino y fibra de basalto; se usó resina epóxica y un endurecedor para formar los tubos, en cuyo interior se aplicó una resina impermeable al agua. En dichos tubos se vació el concreto y se curó por 28 días. Este grupo reporta las propiedades de tracción de los compositos y el desempeño ante compresión mecánica del concreto confinado en esos tres tipos de tubos de compositos; el composito híbrido demostró mayor capacidad de tracción contra el composito de sólo lino y la efectividad de confinamiento de los tubos de composito híbrido y de sólo lino es mayor que la del tubo de sólo basalto [4].

Se conocen, básicamente, dos estrategias para mejorar la durabilidad de compositos de matriz cemento reforzado con fibras de celulosa, una de ellas consiste en modificar la matriz para reducir o eliminar los compuestos alcalinos y la segunda persigue modificar las fibras vía química o física para alcanzar mayor adhesión fibra-matriz e incrementar la estabilidad de los compositos finales. Sin embargo, se debe tener presente que al seguir esta última estrategia se debe implementar sin complicaciones para poder proponer un proceso industrial viable [5].

Este trabajo se ha centrado en seguir la estrategia de modificar las fibras de celulosa para aumentar su compatibilidad con la matriz de cemento. Sin embargo, habiendo encontrado en la literatura que se ha utilizado tanto fibras de celulosa como partículas inorgánicas, como sílica, para reforzar al cemento se pensó en finalmente dejar de usar el cemento como la matriz del compuesto y utilizar la fibra de celulosa como la matriz que puede ser reforzada por las partículas de ceniza o dióxido de silicio, en un intento por proponer un método de síntesis de un solo paso, de bajo consumo de energía y de bajo impacto al ambiente. A continuación se describen los trabajos que han contribuido a entender las vías de síntesis de los compuestos de matriz cemento y de los compuestos de matriz celulósica, ambos reforzados ya sea por fibras o por partículas de interés para este proyecto.

El grupo de Yang y colaboradores (2012), estudió la resistencia a la compresión, a la tracción por flexión y la contracción del concreto de cemento Portland adicionado con polvo de nano sílice con diámetro de grano promedio de 100nm. Se añadió de 0.5 a 1.5% en peso de nano sílice respecto al cemento. La resistencia a la compresión y a la tracción fue máxima en 0.75% de sílice agregada con 47.84 MPa mientras que en 1.5% de sílice disminuyó claramente hasta 47.77 MPa, sin embargo, la flexibilidad aumentó en este experimento. A los 28 días de curado se encontró que las muestras sufrieron contracción hasta de 163% por lo tanto se debe considerar con cuidado la adición de nano partículas a la mezcla de cemento para formar concreto a fin de evitar resultados contraproducentes [6].

Por su parte el grupo de Valencia y colaboradores (2012), realizó experimentos de adición de ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA) y toba volcánica (TV) en sustitución del cemento en concreto para medir la resistencia mecánica a la compresión, absorción de agua y pruebas electroquímicas para determinar la corrosión sufrida por acero estructural embebido en las piezas de concreto adicionado, sometidas a solución acuosa potable, medio salino y a ambiente de CO₂ por medio de cámara ambiental. Se encontró que al sustituir 20% de cemento por TV la resistencia a la compresión aumentó hasta en 80%; por el contrario al sustituir cemento por CBCA en la misma proporción de arriba sólo se logró igualar la resistencia del concreto de referencia. Este comportamiento contrasta con la mayor

permeabilidad capilar del concreto adicionado con TV que acarrea mayor permeabilidad al ión cloruro; propiedades en las cuales presenta un mejor comportamiento la CBCA. Estas características permitieron explicar los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos relacionados con la facilidad de corrosión del acero embebido en este tipo de concretos adicionados. Así, aunque la resistencia a la corrosión en el medio de agua potable y de CO₂ es satisfactorio, no lo es en solución de NaCl al 3.5%. Considerando todos los resultados es notorio que las características del material, no sólo su composición sino su morfología y tamaño de partícula, son determinantes para un buen desempeño frente a propiedades de durabilidad y se comprobó que los datos de resistencia mecánica no son parámetro suficiente para determinar la durabilidad de un material bajo exposición a un ambiente agresivo como las costas de México o regiones de alta humedad como la cuenca del Papaloapan [7].

El grupo de Abdullah y colaboradores (2011), llevaron a cabo un estudio para producir panel de cemento adicionado con fibra de coco. Se añadió fibra de coco para reemplazar agregados gruesos (arena) en este elemento de construcción. Después de curar las muestras durante 28 días, se encontró que la adición de fibra de coco aumento la resistencia a la compresión mecánica y la absorción de agua y además disminuyó la densidad del panel de cemento [8]. Mientras que el grupo de Ferrándiz-Mas y colaboradores (2014), desarrollaron composiciones de morteros de concreto aligerado por adición de poliestireno expandido (EPS) y ceniza de lodo de papel (PSA) con propiedades de aislamiento térmico y gran ligereza. Los morteros fueron producidos de acuerdo a la norma EN-196-1 y aquellos que contienen hasta 20% de PSA y 60% de EPS presentaron resultados propicios para su aplicación en revestimientos, albañilería y yeso de morteros de acuerdo a las normas de la unión europea [9].

Por otro lado, se ha preferido usar precursores de sílice para generarla *in situ* dentro de la matriz elegida tratando de encontrar nuevos materiales que pudieran presentar características competitivas respecto a los materiales usados hoy día en la industria de la construcción. Sin embargo, estos métodos suelen ser costosos. A continuación se presentan algunos trabajos relevantes al propósito de este proyecto.

El grupo de Sequeira y colaboradores (2009), ha estudiado los composites híbridos de celulosa/sílice (CSH), por medio de la preparación de dos muestras de composito, uno contenía fibra de celulosa blanqueada (BP) y el otro contenía lodo de celulosa de tratamiento primario (PS) ambos provenientes de la madera de *Eucalyptus globulus*. La sílice se obtuvo por medio del método sol-gel, utilizando tetraetoxisilano o trietoxioctilsilano como precursores. El envejecimiento de la sílice se llevó a cabo durante el prensado en caliente de placas CSH preformadas. La incorporación de la red de sílice entre las fibras celulósicas aumentó la estabilidad dimensional significativamente durante el remojo en agua, aumento también la hidrofobicidad, estabilidad térmica, resistencia mecánica y resistencia a la flexión del material final, el mejor comportamiento se encontró en el caso de BP usada. El grado de sílice incorporada en la matriz celulósica varió desde 29 hasta 54% en peso, dependiendo del origen de la pulpa y los precursores de sílice involucrados. El origen de la fibra es un punto importante en la preparación de CSH ya que la superficie de la PS contaminada por lignina residual, grasas y cargas residuales del papel obstaculizó la interacción efectiva con la sílice. El caso contrario ocurrió al usar fibras de BP ya que la interacción con las partículas inorgánicas no fue obstaculizada. Los resultados de este trabajo revelan que los CSH pueden potencialmente aplicarse en aislamiento térmico o como materiales de embalaje de propiedades resistentes a la humedad y resistencia al fuego [10].

El grupo de Raabe y colaboradores (2014) evaluaron las condiciones de reacción para la deposición de nanopartículas de sílica en la superficie de las fibras de celulosa y su influencia sobre la adsorción de humedad del material híbrido orgánico-inorgánico formado. La deposición de nanopartículas de sílica se realizó mediante proceso sol-gel usando tetraetil-ortosilicato (TEOS) como precursor. El tiempo de modificación y el contenido de TEOS directamente influyen en el diámetro de las nanopartículas depositadas sobre la superficie de la fibra y su distribución, estabilidad térmica y resistencia a la absorción de humedad. La interacción química de las nanopartículas sobre las fibras de celulosa se comprobó mediante las bandas de vibración en la región del infrarrojo lejano permitiendo aumentar la capacidad

térmica de las fibras y además redujo hasta en 50% la capacidad de adsorción de humedad de las fibras modificadas por este método [11].

En cuanto a la modificación de las fibras de celulosa mediante métodos de bajo costo se encontró el método de intercambio de solvente que sirve de fundamento a la metodología empleada para preparar el composito de este trabajo. A continuación se describen los resultados de las publicaciones referentes al uso de este método para modificar la superficie de las fibras.

Debido a los grupos hidroxilo de la superficie de la celulosa, las nanopartículas o las fibras tienden a la agregación, por lo tanto la introducción de partículas de celulosa se ha limitado comúnmente con polímeros altamente polares, a menos que se utilicen agentes surfactantes o de acoplamiento o se modifique los grupos funcionales superficiales por medio de reacciones químicas como la acetilación o la sustitución de grupos hidroxilo por grupos sulfato. Sin embargo, se pueden utilizar las fibras de celulosa sólo modificadas superficialmente al adaptar el método de intercambio de solvente usado por el grupo de Weder [12].

El primer paso del método de ellos consistió en formar la dispersión acuosa de nanopartículas de celulosa y luego formar un gel por intercambio de solvente con un solvente miscible en agua, como acetona, que da como resultado una red porosa de las nanofibras que sirve de andamio a la solución del polímero matriz donde se embebe el gel como se observa en la **Figura 2.1**. El solvente de la solución del polímero elegido debe ser miscible con el solvente del gel pero debe evitar la re-dispersión de las nanofibras del gel. El polímero usado fue cis-polibutadieno y el tiempo de inmersión del gel en la solución del polímero fue de 16 horas, luego se secó la muestra y se compacto por moldeado a compresión. Los nanocompositos así obtenidos demostraron un cambio dramático de las propiedades mecánicas del material final ya que el módulo de cizalla de los compositos se incrementó en dos órdenes de magnitud respecto al desempeño del polímero puro.

De acuerdo a la publicación de revisiones de Eichhorn y coautores el método de intercambio de solvente permite compatibilizar las fibras de celulosa con cualquier polímero de manera mucho más efectiva que los métodos de impregnación donde

la suspensión de celulosa es filtrada y luego inmersa en una solución de polímero [13].



Figura 2.1 Compuesto de polímero reforzado con fibras de celulosa por método de intercambio de solvente; i) Dispersión de las fibras, ii) Intercambio de solvente, iii) Fibra gelificada + solución polimérica, iv) Secado, v) Compuesto compactado [12].

Otra publicación de revisión sobre los métodos empleados para modificar la superficie de nanofibras de celulosa y lograr mayor compatibilidad con diversos tipos de matrices para obtener valor agregado de los composites finales se debe a Bras y coautores. En esta publicación se explica gran cantidad de ejemplos donde se ha usado el intercambio de solvente como un paso para volver hidrofóbica la superficie de la celulosa preparándola para las reacciones de intercambio de grupos funcionales de su superficie para obtener diversos tipos de bionanocompositos de alta funcionalidad y desempeño [14].

A continuación se enuncian los motivos que se han considerado para justificar la realización de este proyecto y su relevancia dentro del ámbito académico y social.

2.1 Referencias

- [1] Ardanuy M, Claramunt J, García-Hortal JA, Barra M. Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers. *Cellulose* 2011; 18:281-9.
- [2] Mohr BJ, Nanko H, Kurtis KE. Durability of kraft pulp fiber–cement composites to wet/dry cycling. *Cem Concr Compos* 2005;27:435–48.
- [3] Mohr BJ, Biernacki JJ, Kurtis KE. Microstructural and chemical effects of wet/ dry cycling on pulp fiber–cement composites. *Cem Concr Res* 2006; 36:1240–51.
- [4] Xian G., Xia Y., Li H., and Sui L. Compression behavior of concrete cylinders externally confined by flax fiber reinforced polymer composites. 20th international conference on composite materials Copenhagen, 19-24th July 2015.
- [5] Ardanuy, M., Claramunt J., Días, R. and Filho, T. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. *Construction and Building Materials* (2015).
- [6] Yang H. Strength and Shrinkage Property of Nano Silica Powder Concrete. 2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology EMEIT, (2012) 794-797.
- [7] Valencia, G.; Mejía de Gutiérrez, R.; Barrera, J.; Delvastos, S. Estudio de durabilidad y corrosión en morteros armados adicionados con toba volcánica y ceniza de bagazo de caña de azúcar. *Revista de la Construcción*, vol. 11, núm. 2, (2012) 112-122.
- [8] Abdullah A., Baharin Jamaludin S., Lylia Anwar M., Mohd Noor M., Hussin K. Assessment of physical and mechanical properties of cement panel influenced by treated and untreated coconut fiber addition. *Physics Procedia* 22(2011) 263 – 269.

- [9] V. Ferrándiz-Mas, T. Bond, E. and García-Alcocel, C.R. Lightweight mortars containing expanded polystyrene and paper sludge ash. *Construction and Building Materials* 61 (2014) 285-292.
- [10] Sequeira S., Evtuguin D.V., Portugal I. Preparation and Properties of Cellulose/Silica Hybrid Composites. *Polymer composites* (2009) 1275-1282.
- [11] Raabe J., De Souza A., Bufalino L., Ribeiro C., Martins M.A. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO) nanoparticles on cellulose fibers. *Carbohydrate polymers* 114 (2014) 424-431.
- [12] Capadona JR, Van Den Berg O, Capadona LA, Schroeter M, Rowan SJ, Tyler DJ, Weder C. *Nat Nanotechnol.* 2007. 2. 765
- [13] Eichhorn. S. J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N. E., Capadona J. R., Rowan S. J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A. N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A. S., Bismarck A., Berglund L. A., Peijs T. Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 2010. 45. 1–33.
- [14] Missoum K., Naceur Belgacem M., and Bras J., Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review *Materials* 2013, 6, 1745-1766.

3. PROBLEMAS A RESOLVER

3.1 Justificación

Se ha considerado dar valor agregado a los residuos industriales generados en la región donde se encuentra ubicada la UNPA con la intención de proponer la aplicación de la CBCA y la CR como materias primas de la fabricación de un material compuesto que podría ser aglutinado y moldeado para dar lugar a piezas de construcción de vivienda, en un intento de ofrecer una alternativa de material de construcción. Se han elegido los residuos ya mencionados como materias primas secundarias debido a que la cantidad generada por las empresas citadas puede garantizar el abasto de estas materias primas secundarias en un proceso de producción de un nuevo material.

Dentro de la justificación científica de este proyecto se puede decir que se busca estudiar el desempeño de los composites híbridos de matriz celulósica reforzados con partículas inorgánicas como la ceniza en su aplicación como un material de construcción que pudiera sustituir al cemento al generar tabiques de construcción semejantes a los usados en esta región de la cuenca del Papaloapan obtenidos de un material llamado tepezil.

El composito híbrido, llamado CAS, se comporta como un polvo, muy semejante en apariencia al cemento. Sin embargo, difiere mucho con el cemento ya que no puede ser aglutinado por medio de agua como sucede por medio de la reacción de hidratación del cemento y por otro lado se busca en este trabajo usar la cantidad de agua mínima necesaria. En este caso se buscó aglutinar el CAS por medio de una resina de emulsión acrílica que permitiera secado rápido a temperatura relativamente baja y sin tiempo de curado. Tal resina permite además poder moldear el CAS aglutinado dando lugar a los cubos de la norma de morteros y a los cilindros de la norma de medición de acero embebido en concreto.

La composición de CAS se ha mantenido invariante para poder relacionar el efecto de los agregados gruesos o finos al material aglutinado sobre el desempeño de los materiales moldeados.

Dentro de la justificación del impacto social que este proyecto puede aportar esta la importancia de encontrar la manera de usar los desechos de ceniza de esta región para evitar su liberación al aire pues esto genera problemas de salud entre la población como son alergias y daño de vías respiratorias, agravado en niños y adultos mayores. Las enfermedades recurrentes generan pérdidas de hora de trabajo/hombre que merman la economía en cualquier lugar.

Por otro lado, si se logra consolidar un nuevo proceso de producción con los desechos de la región se podrán generar nuevas fuentes de empleo estable que van a traer riqueza a la región de la cuenca del Papaloapan para contribuir a la estabilidad de la sociedad.

3.2 Hipótesis

Se espera que al seguir el método de intercambio de solvente como un paso simple y de bajo costo para modificar la superficie de las fibras de celulosa, volviéndola hidrofóbica, se podrá compatibilizar su interacción con la CBCA para conformar un composito híbrido de matriz celulósica que tras ser aglutinado con resina comercial se pueda moldear y medir su desempeño como un material de construcción alternativo al uso del cemento, del tepezil, de arena o de grava en las aplicaciones pertinentes dentro del ámbito de la industria de la construcción.

3.3 OBJETIVOS

3.3.1 Objetivo general

Obtener compositos híbridos de matriz celulósica reforzados con ceniza de bagazo de caña de azúcar y en algunos casos conteniendo algunos agregados gruesos o finos. Tales compositos se deben aglutinar con resina comercial y moldear de acuerdo a las normas de elementos de construcción para evaluar su desempeño como posible elemento de construcción alternativo a los que se usan hoy día.

3.3.2 Objetivos específicos

- Elaborar los compositos en sus diversas composiciones, aglutinarlos y moldearlos.
- Caracterizar los compositos aglutinados y moldeados con pruebas de resistencia mecánica, absorción de agua, análisis mecánico-dinámico (DMA).
- Evaluar el deterioro de los compositos por ensayo de envejecimiento acelerado.
- Caracterizar la estructura de los compositos por DRX, TGA, DSC, FTIR y SEM.
- Monitorear el grado de corrosión del acero estructural embebido en el composito aglutinado y moldeado, sometido a solución salina 3.5% por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

4. METODOLOGÍA

A continuación se describen los pasos a seguir para preparar tanto el composito como las composiciones de composito aglutinado y adicionado con algunas partículas gruesas o finas que dan volumen al material final. Posteriormente, se describen los pasos seguidos para moldear el composito aglutinado y adicionado para las pruebas de inhibición de acero estructural embebido en el composito aglutinado siguiendo como modelo la misma prueba estándar que se aplica al caso del concreto y es medida por espectroscopia de impedancia electroquímica. De igual manera se describe como se moldeó el composito de acuerdo al elemento de construcción que sirve de modelo estándar, mortero cúbico de 5x5x5 cm. En seguida, se mencionan las pruebas de caracterización a las que se sometieron las diversas muestras de composito híbrido y de los compositos aglutinados. Se debe mencionar que además de preparar las muestras a partir de materias primas secundarias se obtuvieron muestras de compositos de materias primas puras con fines comparativos. En la **Tabla 4.1**, se presenta la nomenclatura de las materias primas usadas de los productos intermedios para obtener los compositos y de las técnicas empleadas para su caracterización.

Tabla 4.1. Nomenclatura utilizada.

AG	gel de ceniza
AS	SiO ₂ , aerosil 200 de 12 nm, marca EVONIK
BU	Perlas de poliestireno expandido, densidad D10, marca COVINTEC
CAG	celulosa acetogel
CAS	composito híbrido celulosa-ceniza
CBCA	ceniza de bagazo de caña de azúcar
CG	gel de celulosa
CR	celulosa de rechazo

CS	Fibras de celulosa pura color blanco, marca SIGMA C8002
Chip	partículas de llanta de 2-3 mm, marca TIRECHIP
DMA	análisis mecánico dinámico
DRX	difracción de rayos X
DSC	calorimetría diferencial de barrido
EIE	espectroscopia de impedancia electroquímica
iM16K	microesferas de silica de 40micras, densidad de 0.49 g/cm ³ , marca 3M
IR	espectroscopia de infrarrojo
RB	resina emulsión acrílica, 49% peso de sólidos, BASF Joncryl Pro1522
RPL	resistencia a la polarización lineal
SEM	microscopia electrónica de barrido
TGA	análisis termogravimétrico

4.1 Preparación de materia prima secundaria

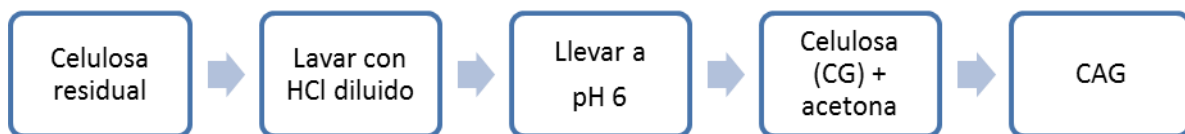
En esta sección se explica por medio del **Esquema 4.1** y el **Esquema 4.2**, el tratamiento que se debe realizar sobre la CR y CBCA para obtener el composito híbrido llamado CAS al seguir las acciones señaladas en el **Esquema 4.3**. Básicamente, se siguió el mismo procedimiento desarrollado en las tesis anteriores a este trabajo en este grupo de investigación [1, 2].

El proceso de lavado de las fibras de CR es muy importante para preparar la superficie de las fibras y posteriormente modificarlas a hidrofóbicas de manera superficial. El procedimiento se ha descrito detalladamente en la tesis de licenciatura de esta autora. Las fibras húmedas se lavaron con solución de ácido clorhídrico 0.07 M para remover las tintas residuales en la pulpa y eliminar el carbonato de calcio que es una de las cargas del papel, de acuerdo a la siguiente reacción:



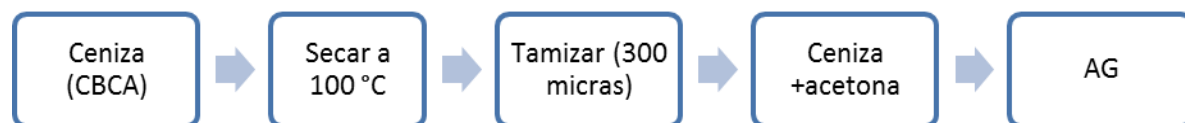
Se observó la generación de burbujas en la solución y al terminó de este proceso se agregó agua para agitar y eliminar el exceso de ácido, lo cual se repitió hasta obtener pH 6. En seguida se removió el exceso de agua y se agregó acetona grado técnico, agitando para homogenizar, hasta alcanzar a cubrir el sólido y observar un exceso de 3 cm sobre la superficie del sólido ya mojado con acetona.

Esta mezcla reposó por 12 horas para obtener un gel de fibras de celulosa llamado CAG.



Esquema 4.1. Proceso de lavado de la celulosa residual [1].

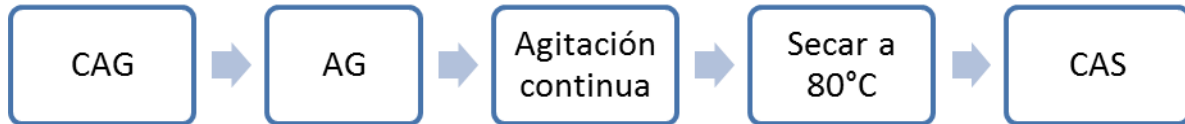
El siguiente paso consistió en preparar la CBCA para entrar en contacto con las fibras de CAG. De acuerdo al **Esquema 4.2**, la ceniza se secó a 100°C, se tamizó en malla 50 para controlar el tamaño de partícula en 300 micras, luego se mojó con acetona, agitando y agregando acetona hasta cubrir el sólido y observar un sobrenadante de 2 centímetros. Esta mezcla reposó por 2 horas y se etiquetó como AG.



Esquema 4.2. Proceso de tratamiento de la ceniza [1].

Luego se siguió el **Esquema 4.3** donde las fibras se agitan en una licuadora industrial y se va añadiendo AG, se realizaron 6 periodos de agitación cada periodo

de 5 minutos, hasta observar que se formó una pasta espesa rodeada por el líquido sobrante de acetona. Se decanta el líquido sobrante y se seca a 80°C por 6 horas hasta obtener un polvo gris oscuro etiquetado como CAS.



Esquema 4.3. Elaboración del compuesto híbrido [1].

4.2 Compositos híbridos adicionados, aglutinados y moldeados en cilindros.

La composición de los compositos fue seleccionada en 75% de ceniza en peso respecto al peso de la celulosa y se mantuvo constante en todas las muestras de este trabajo. A continuación se presentan los datos de las composiciones de las muestras de composito CAS adicionadas con partículas de llanta y etiquetada como Chip y las mezclas con microesferas de silica, las cuales se etiquetaron como iM16K. Estas adiciones sirven para dar volumen y algún tipo de resistencia al material final. En la **Tabla 4.2** se indican los componentes empleados en cada composito adicionado y aglutinado obtenido; señalando el porcentaje en peso, la cantidad de cada uno de los componentes y la nomenclatura asignada a cada muestra obtenida.

Tabla 4.2. Compositos adicionados, aglutinados y moldeados en cilindros.

Muestras	CAS		Chip		iM16k		RB	
	%	g	%	g	%	g	%	g
C1	100	90					100	100
CT1	50	45	50	45			100	50
CAM025	95	85.5			5	4.5	100	100
CT305	50	45	45	40.5	5	4.5	100	50

El polvo de CAS fue aglutinado por medio de la resina acrílica comercial, con una relación de 800 g de resina por 1 Kg de CAS. Cuando se moja el polvo de CAS con la resina se agregan las partículas de volumen como Chip e iM16K mezclando constantemente para evitar la formación de grumos y la mejor dispersión de estos agregados en el composito. Se aplicaron las cantidades señaladas en la **Tabla 4.2**. Luego la pasta formada se vació en los moldes de forma cilíndrica y se aplicó presión para compactar la muestra dentro del molde, esta presión varió y el efecto se observa en la resistencia que soportó la muestra en forma de cubo o la muestra en forma de cilindro. A veces se aplicó 1 tonelada de presión a los cubos y a los cilindros sólo se les presionó manualmente para compactar la muestra. Se desmoldaron, después de 5 minutos aunque se aplicó aceite de silicón usado para desmoldar, el material empezó a secar y pegarse a las paredes del molde. Las muestras se secaron a 60 °C, por 8 horas. Debe considerarse además el efecto del acabado de la superficie interna de los moldes de hierro que se usaron para obtener los cilindros, como se aprecia en la **Figura 4.1**. Tales moldes no presentan superficie suave y por tal motivo se prefirió usar moldes de aluminio para conformar las muestras de cubos como se verá más adelante.

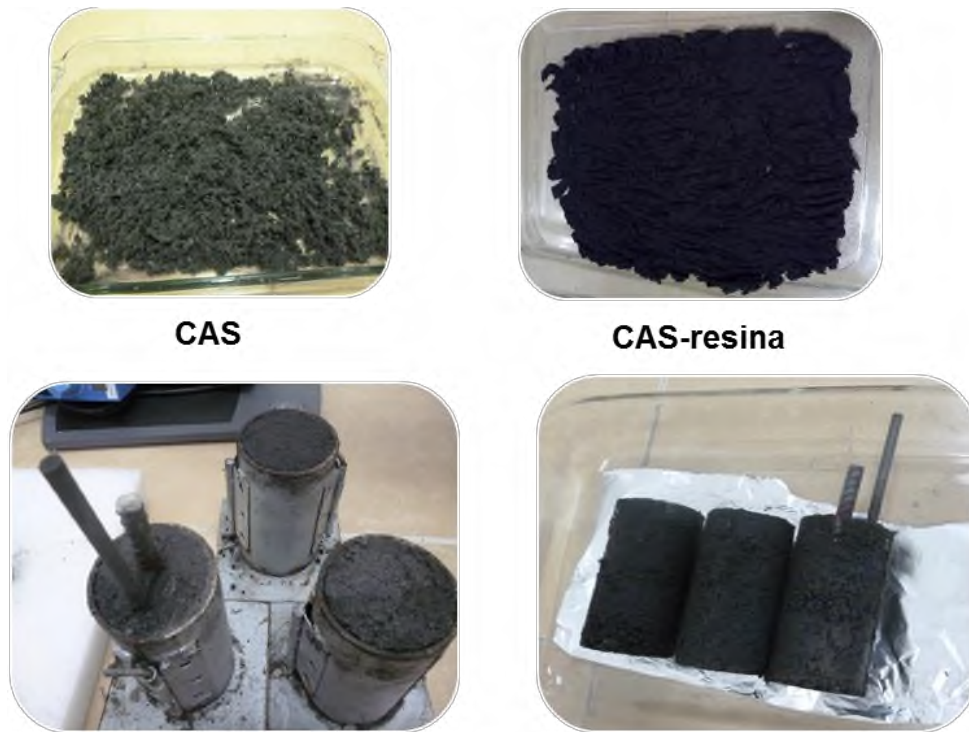


Figura 4.1. Compositos moldeados cilíndricos con y sin acero de refuerzo.

Se obtuvieron 3 especímenes por cada muestra para las siguientes pruebas: 1) Medir potencial de corrosión y 2) Medir su resistencia mecánica y caracterizarlo tanto al inicio que fue a los 28 días como al final del tratamiento de 120 días. Para facilitar el manejo de las muestras se re etiquetaron como sigue: C1=C1, C2=CT1, C3=CAM025 y C4=CT305.

4.2.1 Muestras cilíndricas con varilla de acero embebido.

Las muestras de compositos adicionados, aglutinados y moldeados en cilindros con refuerzo y sin refuerzo de acero estructural se prepararon de acuerdo a la norma ASTM C470/C470M. Las muestras son de 5.08 cm de diámetro x 10.1 cm de altura y se utilizó como material de refuerzo una varilla central de acero corrugado de bajo contenido de carbono y diámetro de 6.35 milímetros. La superficie de la varilla se

limpió de óxidos por lijado y fue recubierta con pintura anticorrosiva comercial para delimitar la zona de exposición como muestra la **Figura 4.2**.

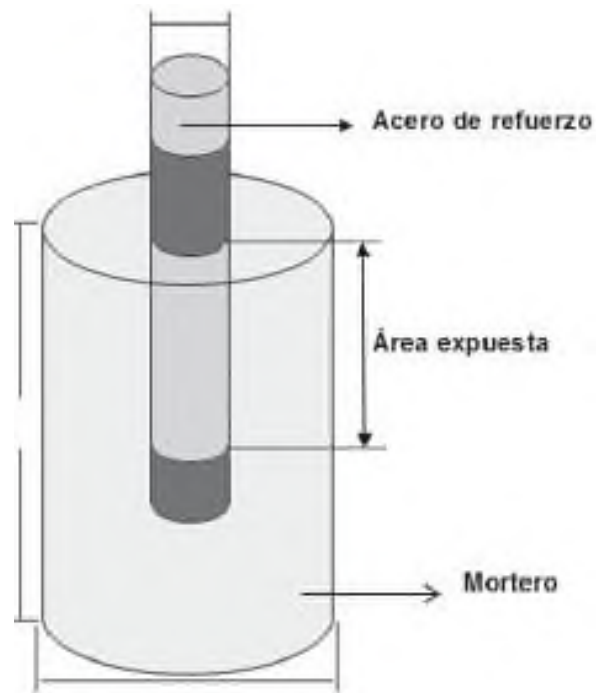


Figura 4.2. Acero de refuerzo embebido en muestra cilíndrica [3].

Las muestras con acero de refuerzo se sumergieron en solución salina al 3.5 % y se analizaron por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica cada 10 días siguiendo la disposición de los electrodos que se observa en la **Figura 4.3**. Se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl marca ORIGINALYS ELECTROCHEM en un equipo potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB 302N. Los datos se colectaron durante 4 meses de acuerdo a la norma ASTM G59 de evaluación de corrosión de acero de refuerzo embebido en concreto [3].

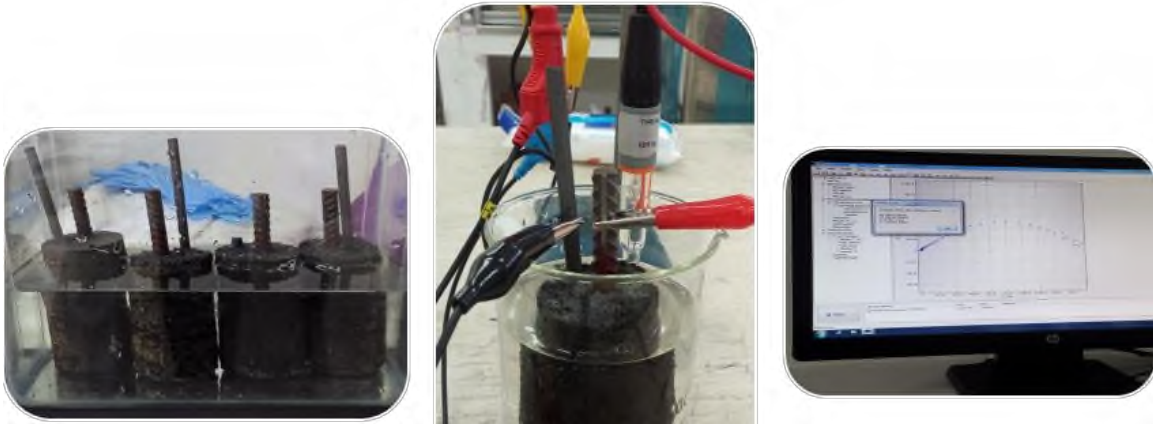


Figura 4.3. Medición electroquímica de las muestras cilíndricas.

Las cuatro muestras así obtenidas se caracterizaron por las pruebas señaladas en la **Tabla 4.3**. En seguida se mencionan dichas pruebas.

Tabla 4.3. Compositos cilíndricos y pruebas aplicadas.

Pruebas	C1	CT1	CAM025	CT305
absorción agua %	x	X	x	X
resistencia mecánica	x	X	x	X
IR	x	X	x	X
DRX	x	X	x	X
SEM	x	X	x	X

4.2.2 Absorción de agua

El procedimiento que se siguió para realizar esta prueba corresponde a la norma de absorción de agua por concreto de cemento Portland con agregados finos, ASTM C128. Las muestras se secaron a 60°C por 24 horas hasta obtener su peso constante, el cual se registró tras haberse enfriado la muestra completamente, entonces se pesó cada muestra y se registró como peso inicial (W_0) o peso del

material seco, se sumergió en agua durante 24 horas. Luego se retiraron las muestras del líquido, se secaron por la parte exterior para pesarse nuevamente y obtener el peso final (W_f) o peso del material húmedo. La **Figura 4.4** ilustra cómo se realizó esta prueba.



Figura 4.4. Medición de porcentaje de absorción de agua en muestras cilíndricas.

La fórmula empleada para calcular el porcentaje de agua absorbida es la siguiente:

$$\% \text{ de absorción} = \frac{W_f - W_o}{W_o} \times 100$$

4.2.3 Resistencia a la compresión mecánica

La prueba de resistencia a la compresión se llevó a cabo conforme a la norma ASTM C31, que se refiere a la preparación de moldes de concreto de forma cilíndrica, aunque las muestras cilíndricas de composito no contienen agregados gruesos como lo declara esta norma se prefirió usarla como punto de partida. Se utilizó una máquina universal de ensayos, (sistema de tornillo, capacidad máxima 20 toneladas nominales y para medir la prueba de resistencia a la compresión mecánica de las muestras de composito cilíndrico se prefirió seguir la norma ASTM C39 aunque no es estrictamente una muestra de concreto ni muestra las medidas señaladas por la norma, pero se considera como el primer intento para medir el desempeño del

material. La muestra se rectificó levemente en las caras sobre las cuales se aplicaría la fuerza, con una lija fina adherida a una superficie plana para tener una aplicación uniforme de la fuerza. En las muestras cilíndricas se aplicó azufre fundido para obtener un nivel plano en las caras circulares mientras que en las muestras cúbicas no se requirió aplicar esta nivelación pero si se requirió poner calzas rectificadas para dar la altura para la prueba en la máquina y a la muestra se le colocó un cabezal rectificado en la parte superior, con una hendidura superior cóncava para tener una aplicación uniforme de la fuerza, siguiendo la norma ASTM C109 de muestras de mortero en forma de cubo. En ambos casos, la prueba se llevó acabo al aplicar la fuerza a una velocidad nominal uniforme de acuerdo a la norma, y se registró la fuerza última a la que el material falló. Las muestras se midieron en el laboratorio de Control de Calidad de Materiales en la ciudad de Tuxtepec, por los colaboradores de ese grupo de trabajo dirigido por el Ing. Jorge Castro Viazcán.

4.2.4 Espectroscopia infrarrojo

Para medir el espectro de infrarrojo de las muestras de composito, la muestra fue molida para hacerla polvo y por medio del espectrofotómetro de infrarrojo, Spectrum 100 Perkin-Elmer en configuración de reflectancia total atenuada o ATR, ver **Figura 4.5**, se midieron a 16 barridos en el intervalo de 4000 a 700 1/cm. Los datos recolectados fueron normalizados para su comparación.



CAS en polvo



Figura 4.5. Procedimiento para la medición de IR.

4.2.5 Difracción de Rayos X

Igualmente las muestras en polvo se midieron por difracción de rayos X por medio del difractómetro de rayos X, D8 ADVANCE BRUKER de la Universidad del Papaloapan, ver **Figura 4.6 a)**. El equipo contiene cátodo de Cu K α con longitud de onda de 1.54056 Å y filtro de Niquel, en geometría Bragg-Brentano y configuración theta-theta. Las mediciones realizadas fueron de 5 a 40 grados en 2θ con un incremento de 0.1 y velocidad de barrido de 9 segundos, a 30 mA y 40 kV. Los datos recolectados fueron normalizados para su comparación y los picos máximos de difracción fueron asignados por comparación con la bibliografía consultada.



a)



b)

Figura 4.6. a) DRX D8 Advance y b) Microscopio electrónico de Barrido.

4.2.6 Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F del centro de investigación en micro y nanotecnología, MICRONA, de la Universidad Veracruzana, (ver **Figura 4.6 b)**. Las muestras se analizaron en polvo dispersado en acetona por ultrasonido.

A continuación se describe la metodología seguida para producir los compositos que fueron vaciados en los moldes de cubo de 5x5x5cm para estudiar su

desempeño como material de construcción semejante a los morteros, comúnmente preparados con cemento Portland.

4.3 Compositos híbridos, adicionados, aglutinados y moldeados en cubos.

La composición de los compositos fue seleccionada en 75% de ceniza en peso respecto al peso de la celulosa y se mantuvo constante en todas las muestras de este trabajo. En la **Tabla 4.4** se presentan los datos de las composiciones en el composito CAS adicionadas con perlas de poliestireno expandido etiquetado como BU y adicionados con microesferas de silica, etiquetadas iM16K. Estas adiciones sirven para dar volumen y resistencia al material.

Tabla 4.4 Compositos adicionados, aglutinados y moldeados en cubos.

Muestras	CAS		iM16K		BU		RB	
	%	g	%	g	%	g	%	g
CAP	100	60					100	90
CAP1	99	59.4	1	0.6			100	90
CAP2	98	58.8	2	1.2			100	90
CAP3	97	58.2	3	1.8			100	100
CAPBU1	98	58.8	1	0.6	1	0.6	100	100
CAPBU2	97	58.2	1	0.6	2	1.2	100	100

Se consultó la norma ASTM C109 que se aplica para preparar muestras de cubos de mortero de cemento Portland para seguir las dimensiones señaladas en dicha norma. Tal como se observa en la **Figura 4.7** se siguieron las mismas acciones que para preparar las muestras de composito moldeado cilíndrico, la diferencia principal en estos compositos moldeados cúbicos es que se aplicó presión en la muestra vaciada en los moldes generalmente fue de 1 tonelada de presión y debido a que

no se controló de manera estricta el tiempo y la manera de vaciar la muestra al molde se observó variación en la resistencia mecánica de estas muestras. La **Figura 4.8** permite observar dichos morteros ya desmoldados y secos.



CAS con resina



Molde de 5x5x5cm



Conformado

Figura 4.7. Compositos moldeados cúbicos.



Figura 4.8. Compositos moldeados en forma de cubos.

Con fines comparativos se preparó un compuesto de materias primas puras: alfa-celulosa de marca Sigma y silica fumada llamada aerosil 200 de 12 nm de marca EVONIK. La relación porcentual de celulosa y silica es la misma que en las muestras anteriores 1:0.75 y debido a la pureza de esos reactivos se puede observar en la **Figura 4.9** que la muestra obtenida es de color blanco y su superficie es lisa y uniforme.



Figura 4.9. Compositeo puro sin resina (CP175) y aglutinado y moldeado (CP175R).

Es muy importante resaltar lo que se observa en la **Tabla 4.5**, ya que la cantidad de resina adicionada, 30 gramos, para aglutinar los 10 gramos de compositeo puro, llamado CP175, es aproximadamente el doble de la cantidad empleada para aglutinar los compositeos cúbicos de la **Tabla 4.4**. A esta muestra cúbica también se le midió absorción de agua y su espectro de IR y su patrón de difracción.

Tabla 4.5. Composito puro aglutinado y moldeado en cubo.

Muestra	Composito puro (g)	RB (g)
CP175	10	
CP175-R	10	30

4.3.1 Análisis termogravimétrico

Para este ensayo se utilizó el equipo TGA 4000 Perkin-Elmer de CIDESI-Querétaro en muestras polvo. Se midió en aire a velocidad de calentamiento de 10 °C /minuto

4.3.2 Análisis mecánico dinámico

Para esta prueba se utilizó el equipo Dynamic Mechanical Analyser DMA 8000 Perkin-Elmer de CIDESI-Querétaro, ver **Figura 4.10**. Se midió en aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C /minuto.

**Figura 4.10.** Medición en DMA de composito de materia prima secundaria.

El equipo se utilizó en configuración de tres puntos, ver **Figura 4.11**. Las muestras tienen las siguientes características: largo de 50 milímetros, ancho de 10 milímetros y grosor de 5 milímetros. Su textura fue de preferencia lisa en todas las zonas. La temperatura se programó a 200 °C por la composición del material. La muestra se midió con Vernier, marca Caliper (de acero inoxidable, longitud máxima de 15 cm, precisión 0.002 mm), en sus tres dimensiones, tres veces en cada una, para determinar las dimensiones promedio.



muestra para DMA



muestra colocada

Figura 4.11. Proceso de medición en DMA de muestras de composito puro.

4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido

Se utilizó el equipo DSC 8500 Perkin-Elmer de CIDESI-Querétaro. Se midió en aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C /minuto.

Otras herramientas Prensa selladora y Microbalanza.

En estos experimentos se usaron capsulas de aluminio de la siguiente manera: se taro el peso de la cápsula, se agregó la cantidad de muestra, entre 9 y 11 mg y se registró el peso neto de la muestra. La muestra contenida en el crisol o capsula de aluminio se sella utilizando la prensa selladora cuidando que la muestra quede en contacto con la base de la cápsula con objeto de favorecer la trasmisión de calor durante el ensayo. Se debe preparar de la misma manera otra cápsula sin muestra que servirá como referencia.

4.3.4 Envejecimiento acelerado

Esta prueba se midió en cámara ambiental de intemperismo acelerado ATLAS UVCON, ver **Figura 4.12**, que se encuentra en el centro de investigación en corrosión, CICORR, de la Universidad Autónoma de Campeche en la Ciudad de Campeche. Las muestras se cortaron en secciones cuadradas de 5x5 centímetros de lado y 0.5 milímetros de grosor y se colocaron en la cámara, ver **Figura 4.13**. El experimento consistió en ciclos de 4 horas de rociado de agua y exposición a luz ultravioleta. Las muestras fueron retiradas a 300, 600 y 1000 horas de ensayo y en cada periodo de tiempo se registraron fotografías de las muestras para su comparación respecto al tiempo. Se registró el peso de cada una de las muestras, luego se colocaron en la cámara usando una maya para sostener cada uno de ellas para evitar el roce de las muestras con el metal de las columnas en la que iría colocada cada serie, es decir, en cada columna se colocaron 3 muestras, ejemplo 1a, 1b y 1c, 2a, 2b y 2c, y así secuencialmente. Finalmente, se encendió la cámara UV a temperatura de 26°C, con un intervalo de 27-60°C. Las mediciones fueron realizadas por el grupo de investigación del Dr. Tezozomoc Pérez López en CICORR.



Figura 4.12. Cámara ambiental de envejecimiento acelerado.

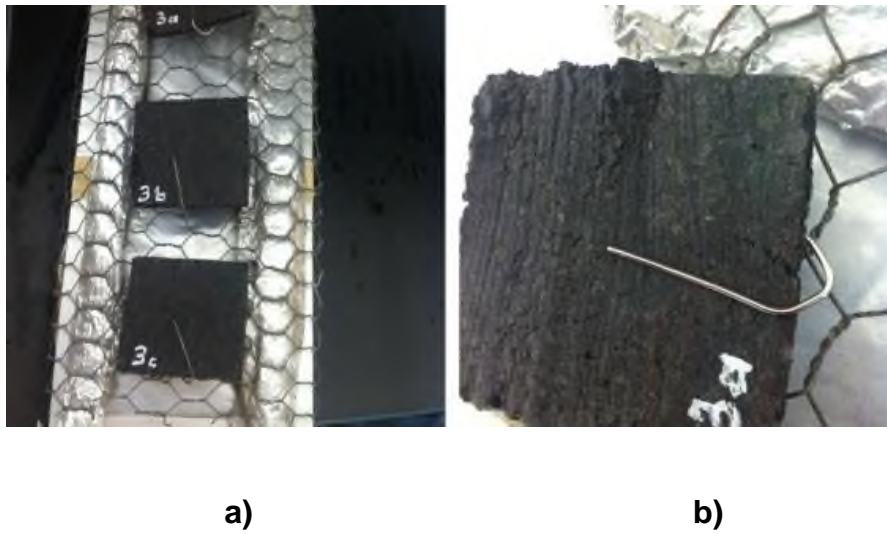


Figura 4.13. Colocación de muestras en cámara de envejecimiento, a) Muestras cuadradas y b) Muestra sujeta con clip.

4.4 Referencias

- [1] Vásquez Zacarías L., “Estudio electroquímico de la corrosión del acero embebido en concreto adicionado con composito sustituto de cemento” Tesis de Licenciatura, UNPA, 2014.
- [2] Rodríguez Robledo M. C., “Acetilación de celulosa residual por proceso económico y verde” Tesis de licenciatura. Universidad del Papaloapan- Tuxtepec, 2014.
- [3] Valencia, G.; Mejía de Gutiérrez, R.; Barrera, J.; Delvastos, S. “Estudio de durabilidad y corrosión en morteros armados adicionados con toba volcánica y ceniza de bagazo de caña de azúcar”. Revista de la Construcción, vol. 11, núm. 2 (2012) 112-122.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados de las diversas composiciones de compositos adicionados, aglutinados y moldeados, al someterlos a las técnicas de caracterización de: espectroscopia infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), microscopia electrónica de barrido (SEM), absorción de agua, resistencia a la compresión mecánica, análisis termogravimétrico (TGA), análisis mecánico dinámico (DMA) y envejecimiento acelerado. Los resultados se presentan de acuerdo al tratamiento que se siguió para obtener los compositos y sus composiciones moldeadas. Primero se revisan los resultados de la materia prima secundaria, luego los resultados de las composiciones de compositos moldeados cilíndricos y finalmente, los resultados de las composiciones de los compositos moldeados cúbicos.

Se debe aclarar que los resultados de IR y DRX se normalizaron y se determinaron por comparación con los datos reportados en la literatura citada, es decir, no se ha usado un programa para asignar las bandas de vibración ni los picos de difracción, se ha preferido la comparación con los datos de otros grupos de trabajo que han reportado sus datos también por comparación con el acervo del tema, tampoco se han deconvolucionado las bandas ni los picos de los datos registrados ni se han aplicado programas de estadística con esos datos debido a que estas técnicas requieren de muestra polvo y por tanto el dato que se registra es de tipo estadístico. Por otro lado, respecto a las pruebas de desempeño como material de construcción de estos nuevos materiales se prefirió comparar sólo con los datos señalados en las normas seleccionadas, sin someter los materiales de construcción usados hoy día a esas mismas pruebas y ensayos, considerando que los valores establecidos por las normas sirven como indicador del acercamiento a obtener un material de construcción alternativo al emplear estos nuevos materiales. Sin embargo, sólo la certificación de resistencia a las normas permitiría señalar de manera definitiva la aplicación de estos nuevos materiales en la industria de la construcción.

5.1. Materias primas secundarias

Primeramente se presentan los resultados del estudio de las fibras de celulosa y luego de la ceniza. En la **Figura 5.1** se encuentran los espectros de IR de celulosa residual, antes de ser lavada y tras su lavado con solución ácida. Se observa una banda intensa y amplia ubicada en 1420 1/cm, característica del estiramiento asimétrico del CO y una banda de la misma intensidad pero angosta, en 875 1/cm asignada a la deformación angular fuera del plano del grupo CO₃, ambas bandas se deben a las vibraciones características del carbonato de calcio en fase calcita, contenido en la celulosa de rechazo, tal como lo han publicado diversos grupos que han estudiado los polimorfos de carbonato de calcio. La **Tabla 5.1** condensa los datos de los espectros de ambas celulosas [1,2].

En la misma **Figura 5.1** se observa la ausencia de dicha banda en la muestra de celulosa lavada. Además de la ausencia de dicha banda, son notorias las bandas de vibración entre 3400 y 3500 1/cm, muy amplias, que se deben al estiramiento de -OH y que aumentó su intensidad después del lavado, pero también se encuentra a 3342 1/cm la vibración de O-H.....O debida a enlaces de hidrógeno intramolecular en las posiciones C2 y C3. A 2923 y 2852 1/cm se observan bandas de baja intensidad asignadas a vibraciones, simétricas y asimétricas de estiramiento de grupos -CH₂- [3,4].

La banda en 1634 1/cm es indicativa de la absorción de agua y es notoria en la celulosa lavada debido a la fuerte interacción entre la celulosa y el agua [5].

Las bandas de baja intensidad que aparecen entre 1500-1300 1/cm se han reportado como asignadas a vibración de los hidrógenos intermoleculares del anillo de la celulosa, sin embargo, se pueden destacar las bandas a: 1439 1/cm asociada, principalmente, a vibraciones de deformación angular en el plano de H-C-H y O-C-H, mientras que la banda a 1315 1/cm es asociada a vibraciones de deformación angular de C-O-H y H-C-C y las bandas en 1335 y 1370 1/cm asociadas a vibraciones de deformación angular de C-O-H y H-C-C. Estas bandas fueron detectadas mediante el estudio de envejecimiento de papel en alta concentración de humedad y alta acidez, cambios en estas bandas fueron asociados a

alteraciones de la estructura polimérica de la celulosa por la hidrólisis ácida sufrida, forzando así el rearrreglo de los enlaces de hidrógeno cambiando de forma cristalina a forma amorfa debido a cambios de los patrones de vibración de los grupos CCH, COH, OCH y HCH [6,7].

Por otro lado, las bandas entre 1200 y 900 1/cm también juegan un papel muy importante respecto a las vibraciones de la red polimérica o del conglomerado amorfo [8]. Se ha reportado que las bandas de vibración debidas a alcohol primario se encuentran alrededor de 1000 1/cm, corresponden a modos normales de vibraciones de estiramiento del grupo C–O de estos alcoholes [9,10].

La intensidad de la banda a 900 1/cm es muy sensible a la cantidad de celulosa cristalina contra la celulosa amorfa presente en el biopolímero, es decir, el ensanchamiento de esta banda refleja mayor cantidad de estructura desordenada. Se espera dicho desorden debido a los diferentes arreglos causados por cambios en los ángulos alrededor de las uniones β -glucosídicas y en el arreglo de los enlaces de hidrógeno. Esta banda es asignada a los modos de deformación de los grupos COC, CCO, CCH y vibraciones de estiramiento que afectan a los átomos C5 y C6 fuertemente. La aparición de un hombro a mayor frecuencia asociado a la banda de 900 1/cm puede indicar la presencia de dos tipos de enlace C-O-C no equivalentes [11].

Se debe aclarar que las bandas angostas y de baja intensidad que aparecen en 3619 y 3692 1/cm se han asignado a las vibraciones de grupos OH libres que absorben luz IR de 3854 a 3650 1/cm, regularmente [8].

Tabla 5.1. Máximos de IR de la figura 6.1 y bandas asignadas.

Número de onda 1/cm	Vibración
875	Deformación angular fuera del plano, CO ₃
900	Enlace C-O-C no equivalentes.
912 y 935	Balanceo anti simétrico C-H, específica de β -glucósidos
1315	Vibraciones de deformación angular de C-O-H y H-C-C
1335-1370	Vibraciones de deformación angular de C-O-H y H-C-C
1420	Estiramiento asimétrico, CO
1439	vibraciones de deformación angular en el plano de H-C-H y O-C-H

1300 -1500	Vibración de los hidrógenos intermoleculares del anillo de la celulosa
1634	Bandas de absorción de agua
2923	vibraciones, simétricas y asimétricas de estiramiento de grupos -CH ₂ -
3342	vibración de O-H.....O debida a enlaces de hidrógeno intramolecular en las posiciones C2 y C3
3619	vibraciones de grupos OH libres
3692	vibraciones de grupos OH libres
3400 y 3500	Estiramiento de OH

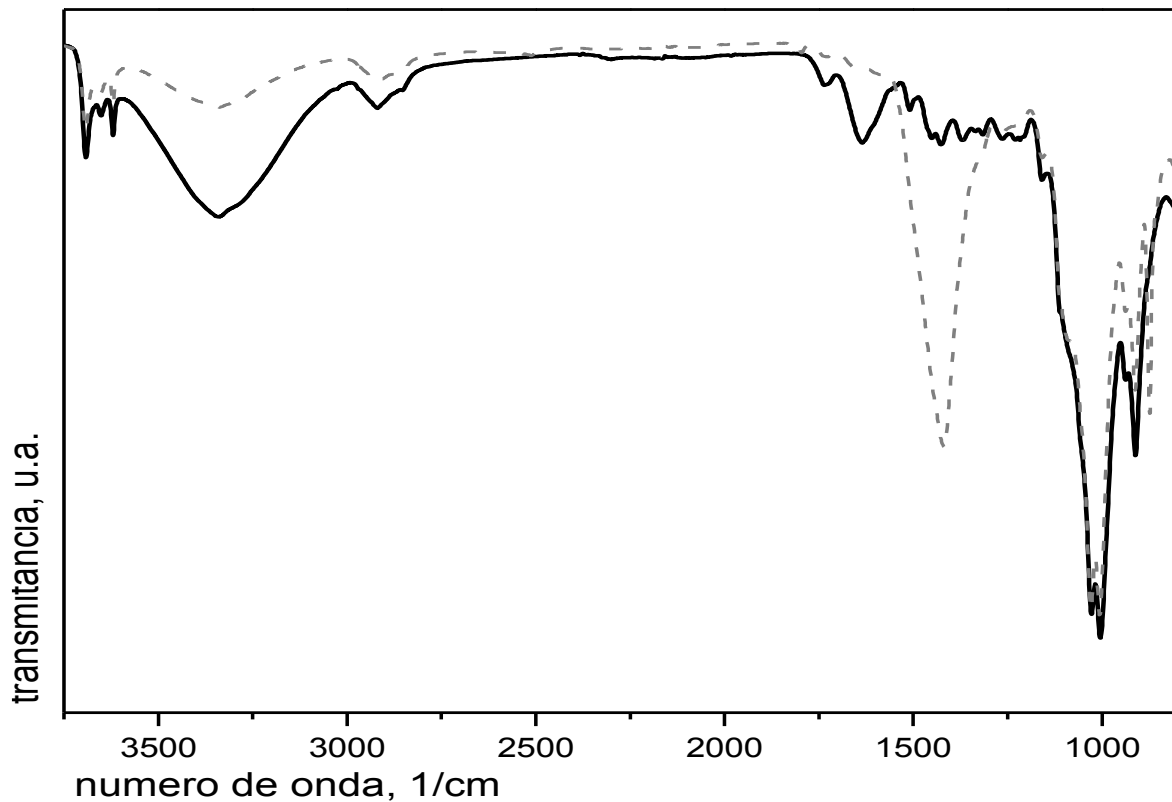


Figura 5.1. Espectro IR de celulosa, línea continua es celulosa lavada y línea discontinua es celulosa residual.

En la **Tabla 5.1** se señalan las bandas de vibración detectadas en los espectros de la celulosa residual y celulosa lavada. En suma, se puede decir que la celulosa residual contenía carbonato de calcio y tras su lavado se removió ese carbonato de su superficie. La celulosa lavada se comporta como fibras cortas con gran desorden en sus cadenas, lo cual parece una ventaja para hacerlas reaccionar con el reforzante inorgánico pues muestra mayor superficie de contacto.

En lo que respecta al estudio por difracción de rayos X de ambas celulosas, podemos analizar los patrones de difracción contenidos en la **Figura 5.2**. En la celulosa residual se encuentra el pico más intenso en 29.4 grados, debido a la presencia del carbonato de calcio, fase calcita de registro 00005-0586, que corresponde al plano (104), mientras que en la celulosa lavada ese pico es mucho menos intenso debido a que se ha removido parcialmente el contaminante. Sin embargo, en los difractogramas de los compositos este pico es ausente pues se continuó lavando la celulosa hasta obtener la fibra libre de carbonato, lo cual se confirmó por espectroscopia de IR, y esta fue usada para elaborar el composito [12].

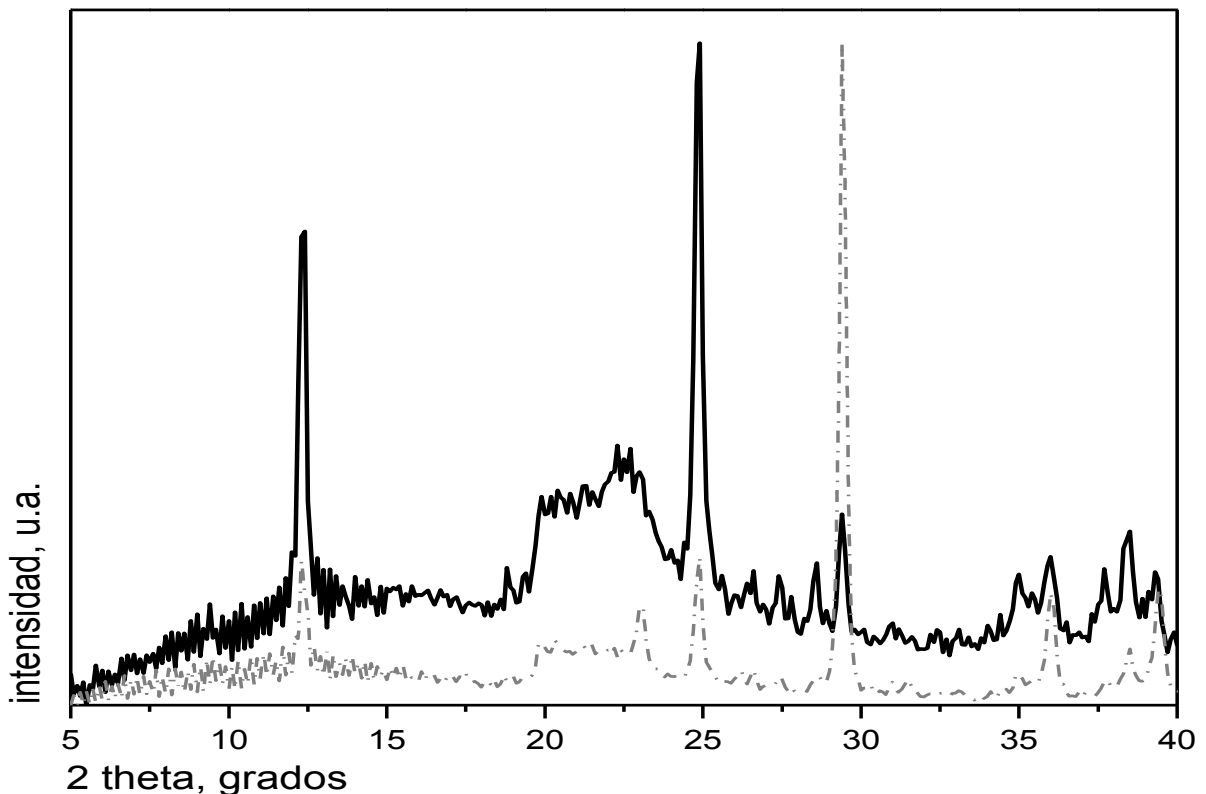


Figura 5.2. DRX de celulosa, línea continua es celulosa lavada y línea discontinua es celulosa residual.

En el patrón de difracción de la celulosa lavada se observan picos que no corresponden sólo a una fase de celulosa, más bien se pueden explicar cómo una mezcla de varios tipos de celulosas: el máximo en 12.4 grados podría asignarse a

celulosa II, de registro 000561717, al cual se debe sumar el pico a 19.9, luego se observa una continuidad de picos con máximos en 20.4, 21.2, 22.3, 22.7 y 23 grados los cuales se pueden relacionar con celulosa amorfa, de registro 000601501. Sin embargo, el pico a 22.7 grados también se puede relacionar con el pico máximo de la fase I β , de registro 000561718, aunque los picos en 14.7 y 16.8 grados de esta fase no están en el difractograma, pero pueden estar trasladados con los picos de celulosa amorfa. Respecto al pico a 24.9 grados, se puede asociar a la misma fase de celulosa I β , puesto que este pico es constante en todas las muestras de esta tesis y de las tesis desarrolladas en este grupo de trabajo. En la publicación del grupo de Poletto se indica que se puede asociar la banda de vibración en IR en 3275 1/cm a la fase I β de celulosa microcristalina [13].

Enseguida se va a presentar la caracterización de la ceniza de bagazo de caña de azúcar, de aquí en adelante se le designa como CBCA, por IR y DRX.

La **Figura 5.3** muestra el espectro de IR de la CBCA cuando se ha secado, pues el ingenio de azúcar la dona con alguna humedad, que puede ser variable.

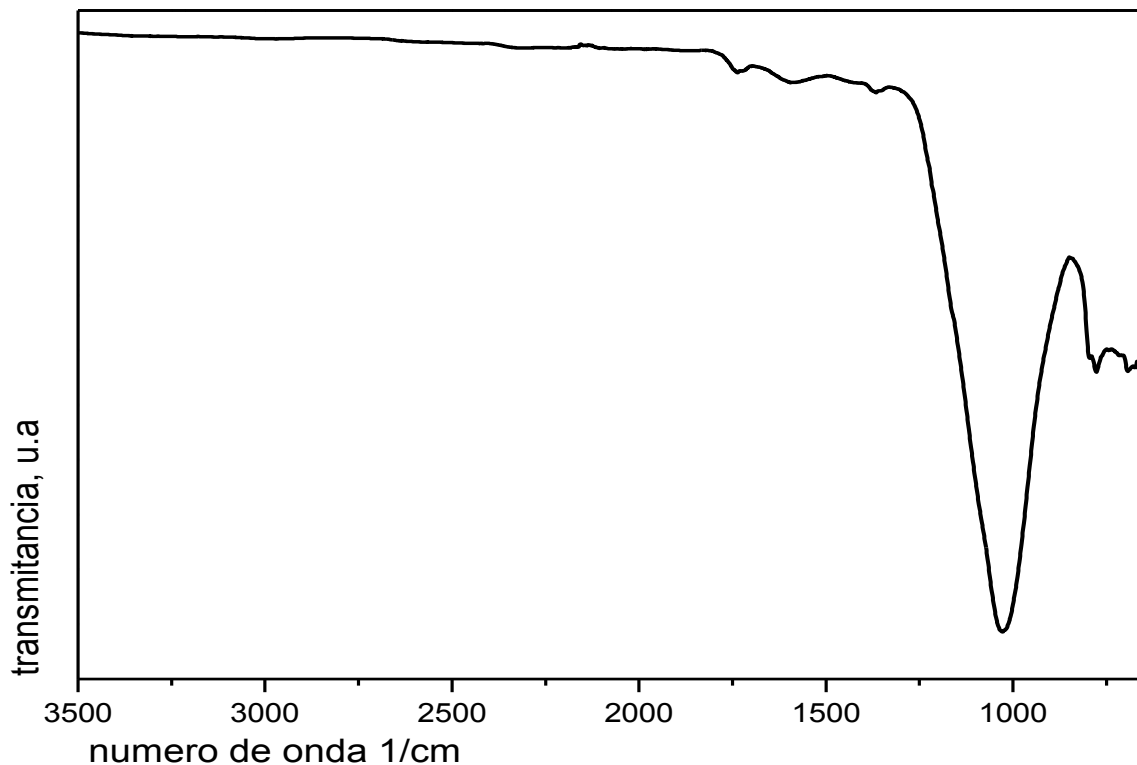


Figura 5.3. Espectro de FTIR de ceniza de bagazo de caña de azúcar, seca.

Se ha reportado que las CBCA de los ingenios de azúcar difieren mucho en su composición debido a factores muy diversos como el suelo del cultivo, la temperatura de la caldera, la cantidad de aire que entra en la combustión del bagazo. Por ejemplo, la publicación del análisis comparativo de las cenizas de un ingenio de Brasil y uno de Cuba, permite comparar con los resultados de IR y DRX de la CBCA del ingenio de Tuxtepec, Oaxaca. Se encontró que la banda de vibración del dióxido de silicio, en 1028 $1/\text{cm}$ corresponde a vibración anti simétrica Si-O-Si que va acompañada de la banda a 794 $1/\text{cm}$ correspondiente a vibración simétrica del mismo Si-O-Si, mientras que las bandas mucho más débiles, en 1735, 1590 y 1365 $1/\text{cm}$ son restos de la parte orgánica del bagazo como la celulosa, ligninas y hemicelulosas, pero eso no interfiere en el producto que se busca, más bien puede servir como interfase entre la matriz orgánica y el reforzante inorgánico del composito híbrido [14].

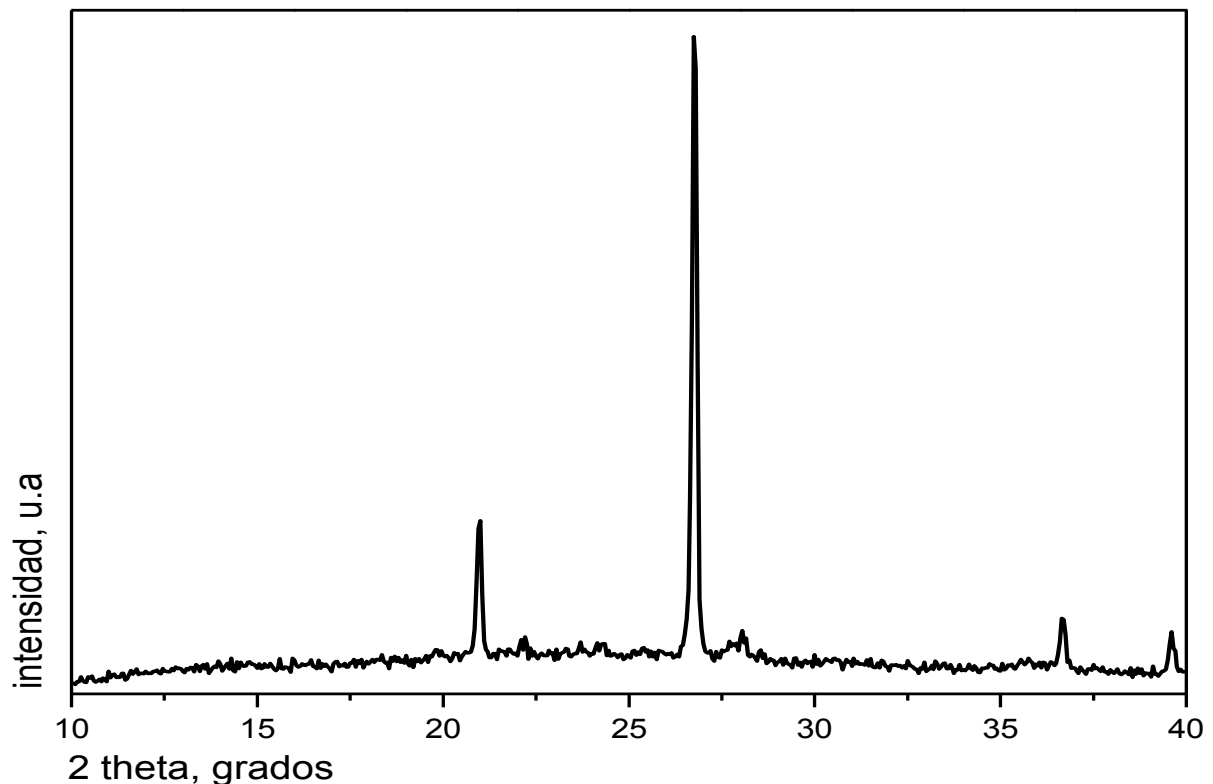


Figura 5.4. DRX de ceniza de bagazo de caña de azúcar.

En la **Figura 5.4** se encuentra el patrón de difracción de la CBCA. Al consultar los registros de JCPDS se encontró que son los picos y las intensidades correspondientes a fase baja cuarzo del dióxido de silicio, de número 5-490. El pico a 20.95 grados corresponde al plano (100) mientras que el pico a 26.7 grados corresponde al plano (101) y los picos de mucho menor intensidad en 36.65 y 39.6 grados corresponden a los planos (110) y (102) respectivamente.

A continuación se van a presentar los resultados de la caracterización de los compositos aglutinados con la resina acrílica comercial.

5.2. Compositos híbridos aglutinados

En la **Figura 5.5** se encuentra el espectro de IR del composito híbrido aglutinado con resina acrílica comercial, etiquetada RB, comparado con los espectros de la celulosa lavada y ceniza seca que se han analizado arriba. Se pueden observar en el espectro del composito aglutinado, principalmente, 4 regiones donde encontramos las bandas de vibración: alrededor de 3000, en 1735, entre 1450- 1350 y entre 1250- 1000 $1/\text{cm}$.

Es notoria la ausencia de la banda amplia entre 3000-3500 $1/\text{cm}$ correspondiente a las vibraciones de enlace $-\text{OH}$. Pero se observan varios máximos de baja intensidad en 2945, 2872 y 2850 $1/\text{cm}$ que permiten asociarlos con las bandas de la celulosa lavada asignadas a vibraciones, simétricas y asimétricas de estiramiento de grupos $-\text{CH}_2-$. Se sabe además que las bandas cercanas a 2900 $1/\text{cm}$ se han asignado a las vibraciones de enlaces CH_2 y CH_3 alifático, que conforman las resinas acrílicas [15].

La banda de vibración que sobresale está en 1735 $1/\text{cm}$ puede ser asignada al doble enlace carbono-oxígeno de la resina acrílica comercial empleada en el composito. Esta banda aparece en celulosa lavada pero de muy baja intensidad y en ceniza no aparece. Luego aparecen bandas de baja intensidad en 1436 y 1368 $1/\text{cm}$ relacionadas con la flexión simétrica de CH_2 que se correlacionan con la banda de 2900 $1/\text{cm}$. La banda de intensidad media que aparece en 1230 $1/\text{cm}$ se debe a la

vibración del enlace C-O. Mientras que la banda en 1092 1/cm se relaciona con el estiramiento asimétrico axial de -O-CH₂- [16].

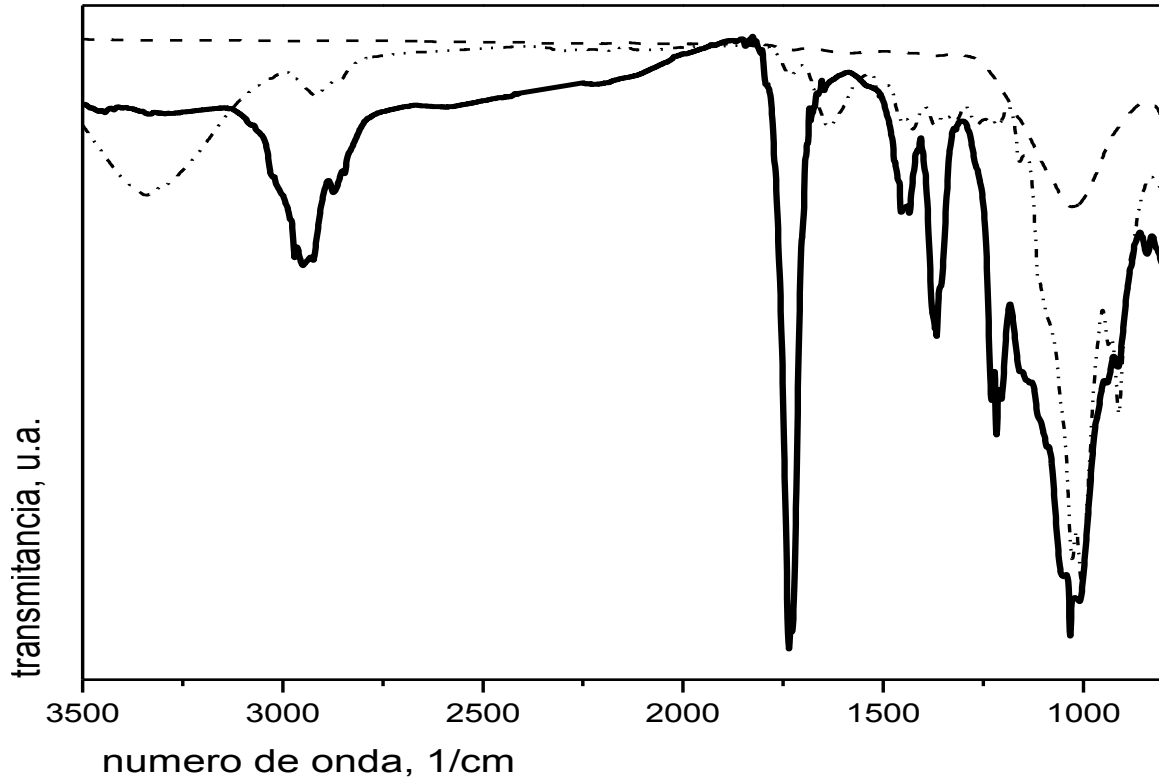


Figura 5.5. Espectro IR del compuesto híbrido aglutinado con resina acrílica (línea continua) comparado con celulosa lavada (línea punteada), ceniza seca (línea discontinua).

La banda de alta intensidad y máximo en 1010 1/cm se puede relacionar con las vibraciones de C-O, también con las de Si-O-Si ya que se observa el traslape de varias bandas y con las de celulosa lavada que se determinaron en 1082, 1030 y 1005 1/cm. Además, se pueden relacionar las bandas en 941 y 914 1/cm con las que se encontraron en celulosa lavada en esa región.

Se debe notar la ausencia de la banda en 1640 1/cm que se asigna a la absorción de agua por la celulosa [17].

En suma se puede decir que el compuesto híbrido aglutinado con resina RB conserva las características de las materias primas de partida pero sin las bandas de vibración de grupos -OH, lo cual era deseado para estabilizar la interacción de

las micro-fibras con el reforzante inorgánico sin interferencia de moléculas de agua para procurar interacción efectiva entre esos materiales.

Por su parte, el patrón de difracción mostrado en la **Figura 5.6** muestra picos de difracción en 12.5, 20.9, 24.9, 26.7, 35.9, 38.4 y 39.5. Dichos picos se relacionan claramente con los máximos de difracción de la celulosa lavada y de la ceniza pero inmersos entre la respuesta amorfa de la resina comercial que se observa como una colina. El pico de mayor intensidad se debe a baja cuarzo contenido en la ceniza.

Estos resultados permiten pensar que las materias primas empleadas han sido aglomeradas eficientemente por la resina RB y podemos decir que se ha formado un nuevo material compuesto híbrido.

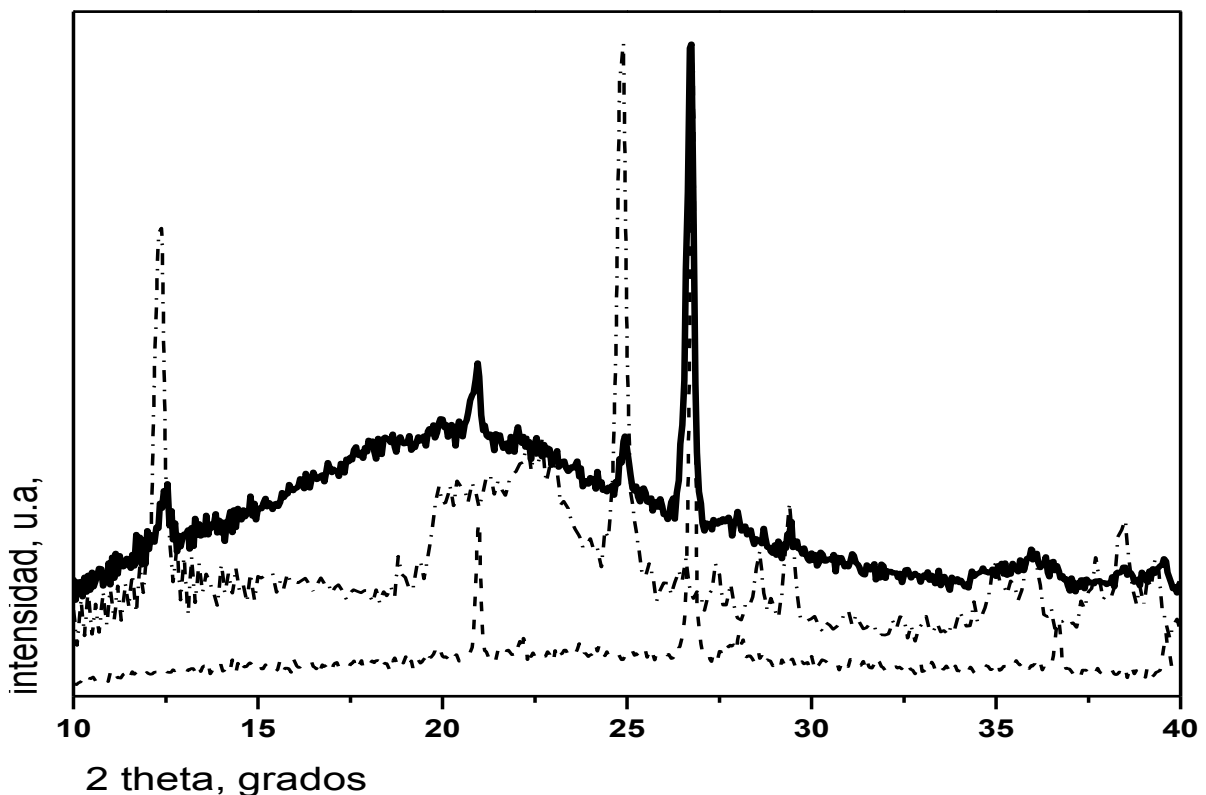


Figura 5.6. DRX del compuesto híbrido aglutinado con resina acrílica (línea continua) comparado con celulosa lavada (línea punteada), ceniza seca (línea discontinua).

A continuación se analizan los resultados de las pruebas de absorción de agua, resistencia a la compresión mecánica, espectroscopia IR, DRX, micrografías de SEM y resistencia a la corrosión del acero embebido en las muestras cilíndricas del composito adicionado y aglutinado.

A manera de facilitar el análisis de estas muestras se re-introduce la tabla de formulación de cada muestra cilíndrica:

Muestras	CAS		Chip		iM16k		RB	
	%	g	%	g	%	g	%	G
C1	100	90					100	100
CT1	50	45	50	45			100	50
CAM025	95	85.5			5	4.5	100	100
CT305	50	45	45	40.5	5	4.5	100	50

5.3. Muestras cilíndricas

5.3.1 Absorción de agua.

A los 28 días de edad de las muestras se les midió la capacidad de absorción de agua se calculó por medio de la expresión matemática:

$$\% \text{ agua absorbida} = \frac{W_f - W_o}{W_o} \times 100$$

La muestra que manifiesta menor porcentaje de agua absorbida es C1 de acuerdo a los datos registrados en la **Tabla 5.2**, donde destaca la máxima absorción de agua en el mortero CT1. Aunque las muestras se ven agrietadas superficialmente, ver **Figura 5.7**, no se debe asociar esto con una separación de los componentes del material ya que al utilizar la misma formulación en un molde de aluminio se desmoldo una pieza con superficie mucho más fina, lo cual se hizo en los cubos.

Tabla 5.2. Porcentaje de agua absorbida por muestras cilíndricas de 28 días edad.

Muestras	Peso inicial (Wo)	Peso final (Wf)	% absorción
C1	179.2 g	183.1 g	2.0
CT1	128.9 g	147.6 g	14.58
CAM025	172 g	183.4 g	6.62
CT305	155.2 g	162.7 g	4.83

**Figura 5.7.** Muestras cilíndricas reforzadas con varilla.

El molde utilizado para vaciar las mezclas esta hecho de tubos de herreria que muestran superficie interna irregular e influyen en la generación de tal irregularidad superficial en las piezas obtenidas y esto debe influir en la respuesta de la pieza sometida a esfuerzos mecánicos. Esta rugosidad superficial tiene influencia directa en la absorción de agua a través de los poros, pero como el composito es hidrofóbico y la resina aglutinante también, el agua que pueda ingresar al interior de la pieza será mínima y no tendrá adhesión al material.

La muestra C1 contiene la mayor cantidad de resina, lo que asegura el recubrimiento de las partículas. La resina es hidrofobica, por lo que, la absorción de agua es mínima, con un valor máximo del 2% en peso.

La adición de cargas y su naturaleza influyen en la eficiencia del recubrimiento del composito por la resina y su absorción de agua. Esto se demuestra en la pieza CAM025, que aunque tiene la misma cantidad de resina que la pieza C1, presenta una absorción del 6%. La adición de microesferas de sílica como incrementador de volumen, provoca burbujas de aire durante el procesado del material con la resina. Al incrementar la cantidad de microesferas en la formulación, aumenta la cantidad de aire en el medio y la porosidad del material final.

La diferencia entre CT1 y CT305 es la cantidad de microesferas añadidas. Sin embargo, la muestra CT1 presenta la mayor cantidad de absorción de agua debido a la alta irregularidad superficial que presenta. Estos cilindros tienen además partículas de llanta en su formulación, las cuales no son compatibles con la resina que se usa como aglomerante. En suma, el proceso de elaboración del composito, es decir, el mezclado de los componentes (controlando el tamaño de partícula), el tipo de molde y su llenado son cruciales para tener una pieza homogénea y con menor cantidad de poros en la superficie.

Pese a lo anterior, todas las piezas pasan la prueba de absorción de agua, de acuerdo a lo que establecen las normas mexicanas para piezas de uso estructural, de acuerdo a Flores, entre 12 - 25 %, NMX-C-037-ONNCCE-2013 [18].

5.3.2 Resistencia a la compresión mecánica

Las muestras cilíndricas de la misma edad fueron preparadas con el fin de conseguir una distribución uniforme de la carga al aplicar la prueba de resistencia compresión mecánica. Los cilindros se cabecearon con azufre fundido como lo estipula la norma ASTM C 617, una hora antes de la prueba, ver **Figura 5.8**. Los cilindros se centraron en la máquina de ensayo universal y fueron comprimidos hasta observar la ruptura de su geometría. Se calculó la resistencia del material siguiendo las instrucciones que indica la norma para concreto. Se dividió la máxima carga soportada por la probeta, hasta alcanzar la fractura, entre el área promedio de la sección y los resultados se muestran gráficamente en la **Figura 5.9**.

En la muestra de menor resistencia registrada se observó el fenómeno de “abarrilamiento” o deformación en forma de barril antes de fracturarse, este comportamiento de la muestra CT1 es consistente con la mayor absorción de agua, ambos comportamientos son reflejo de la importancia de mejorar la finesa de la superficie de los morteros.



Figura 5.8. Muestras cilíndricas de 28 días de edad preparadas según ASTM C 617.

La pieza CT1 presenta la resistencia de compresión mas baja, es la muestra con el mayor tamaño de partícula que presenta menor resistencia. Esto coincide con la densidad del material, a mayor densidad mayor resistencia a la compresión. Podemos deducir que el mezclado y tamaño de partícula tiene una influencia directa en la resistencia a la compresión.

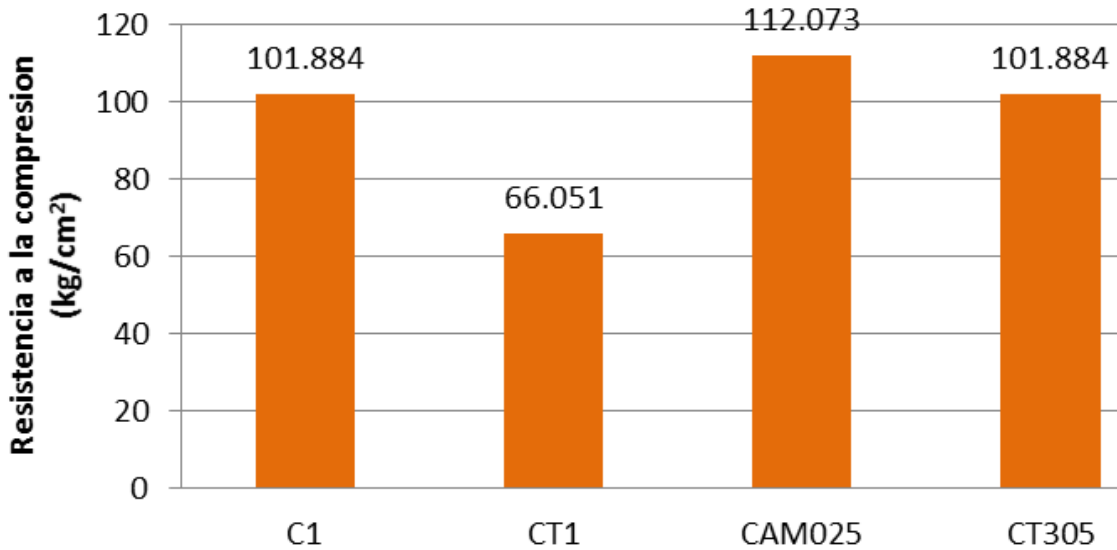


Figura 5.9. Resistencia mecánica de muestras cilíndricas de 28 días de edad.

De acuerdo a la norma NMX-C-404-ONNCCE-2005, la resistencia máxima a la compresión es de 60 a 100 kgf/cm² para las siguientes piezas:

Resistencia de diseño a compresión

Tipo de pieza	f_p^* kg/cm ²
Bloque de concreto	60
Tabicón	100
Tabique macizo de arcilla artesanal	60
Tabique extruido o prensado (hueco vertical)	100
Tabique extruido multiperforado	100

Sin embargo, podemos destacar que 3 de estas muestras resisten por encima de los 100 kg/cm² otorgándole potencialidad como material de construcción alternativo.

5.3.3 Espectroscopia IR

En la **Figura 5.10** se encuentran los espectros IR de los muestras cilíndricas del composito híbrido. De nuevo se observan 3 regiones del espectro con bandas de vibración que sobresalen. Entre 2920- 3030 1/cm asignadas a los enlaces CH₂ y

CH₃ alifático. Seguido de una banda muy intensa con máximo en 1730 1/cm que se desplaza a 1738 1/cm en los compositos con agregados y estos son los que presentan hombros a número de onda menor, dicha posición se asocia al doble enlace carbono-oxígeno de la resina acrílica comercial empleada. Luego aparecen varias bandas con máximos en 1453, 1368, 1218 1/cm y una banda muy intensa en 1010 1/cm, aunque también puede aparecer acompañada de un hombro a 1030 y luego una banda a 912 1/cm.

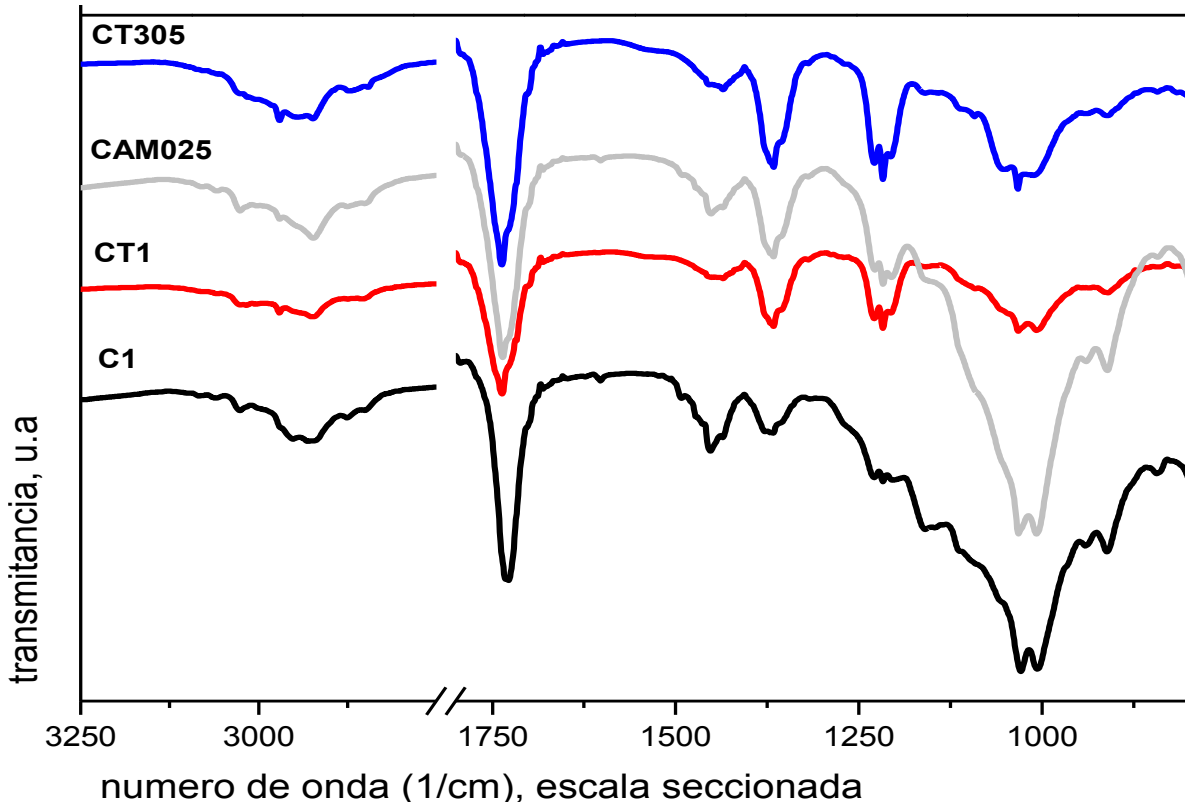


Figura 5.10. Espectro IR de muestras cilíndricas.

La ausencia de vibraciones de grupos OH libres que absorben luz IR alrededor de 3650 1/cm indica la asociación de enlaces con la resina acrílica. Es notorio que la banda en 1156 1/cm del C1 ya no aparece en los compositos adicionados la cual es asociada a enlaces C-O-C. Las bandas de baja intensidad en 1453 y 1368 1/cm están relacionadas con la flexión simétrica de CH₂ que se correlacionan con la

banda de 2900 1/cm. La banda de alta intensidad y máximo en 1010 1/cm se puede relacionar con las vibraciones de Si-O-Si.

Se debe notar que en la región de 1050- 1000 1/cm la intensidad de las bandas de C1 y CAM025 son muy semejantes y el mismo comportamiento tienen las muestras CT1 y CT305. Las dos primeras muestras no contienen particulado de llanta mientras que las dos últimas si lo contienen afectando la intensidad de las bandas entre 1700-1750 1/cm. A mayor contenido de agregado de llanta mayor intensidad muestra la banda de C=O de resina debido a la suma de la resina comercial con el polímero de llanta, que contiene principalmente, polisopreno y estireno-butadieno. En estas composiciones se agregó el particulado de llanta junto con la resina comercial propiciado alguna disolución parcial del particulado de llanta por lo tanto se requirió mayor cantidad de resina.

5.3.4 Difracción de Rayos X

En la **Figura 5.11**, se encuentran los difractogramas de las muestras cilíndricas. Entre las 4 muestras medidas se observa diferente el DRX de CAM025, en la zona amorfa de la celulosa, entre 15 y 20 grados, se ve menos amorfa debido a que esta muestra contiene sólo el agregado de microesferas mientras que CT1 muestra aumento de intensidad en esta zona debido al agregado de particulado de llanta. El pico más intenso en todas las muestras se debe a la silica presente en la ceniza, aunque se debe notar que el pico se ha desplazado a mayor ángulo pues en ceniza seca se lo encontró en 26.7 y en estos compositos está en 26.9, 26.8, 27 y 27.1 1/cm en el orden: C1, CT1, CAM025 y CT305.

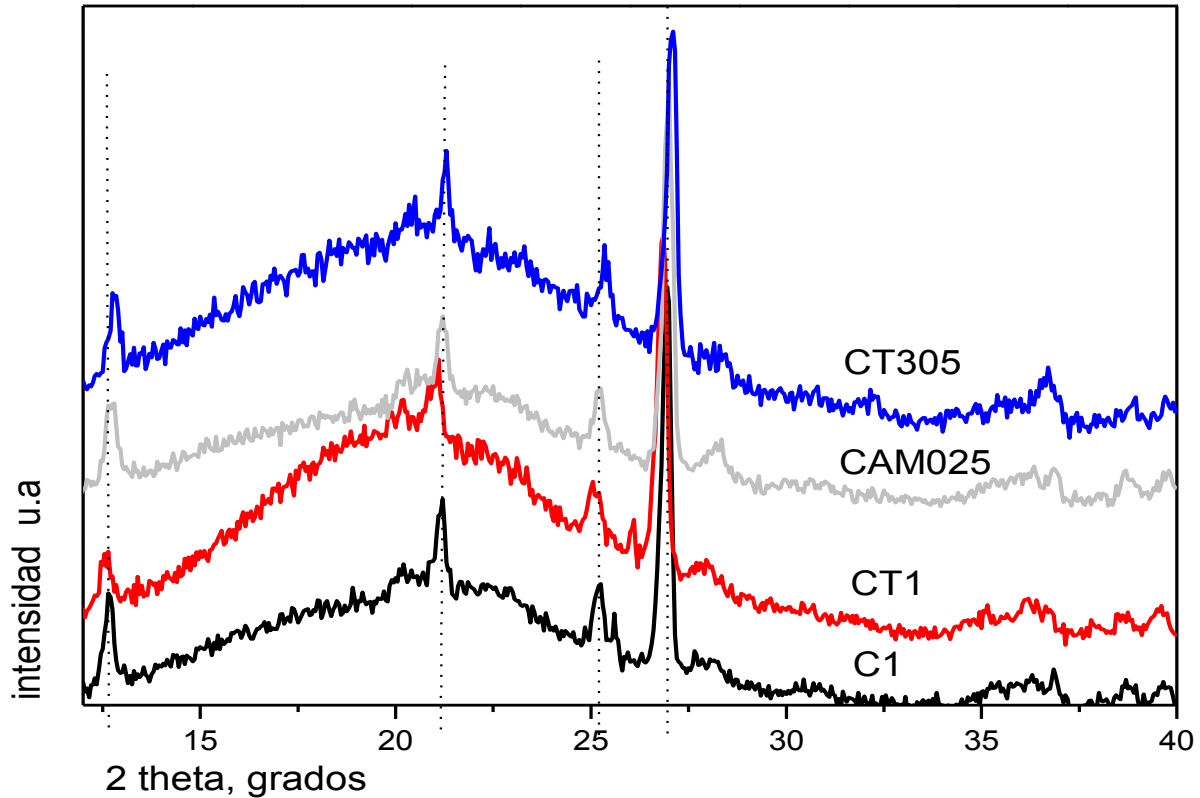


Figura 5.11. DRX de muestras cilíndricas.

En la **Figura 5.12**, se aprecia la amplificación de 20.5-27.5 grados, los máximos de las muestras se están desplazando a mayores ángulos respecto a C1. Se busca hacer notar la similitud en el comportamiento de C1 y CAM025, que son muestras sin agregado de llanta particulada, sólo CT1 se desplaza a menores ángulos como consecuencia de agregar particulado de llanta y CT305 se desplaza claramente a mayor ángulo respecto a C1, esta última muestra contiene no sólo particulado de llanta sino también microesferas. Se puede decir que a mayor contenido de polímeros: de resina y de llanta, la muestra se vuelve más amorfa mientras que a mayor contenido de partículas inorgánicas, ceniza y microesferas, la muestra se vuelve menos amorfa.

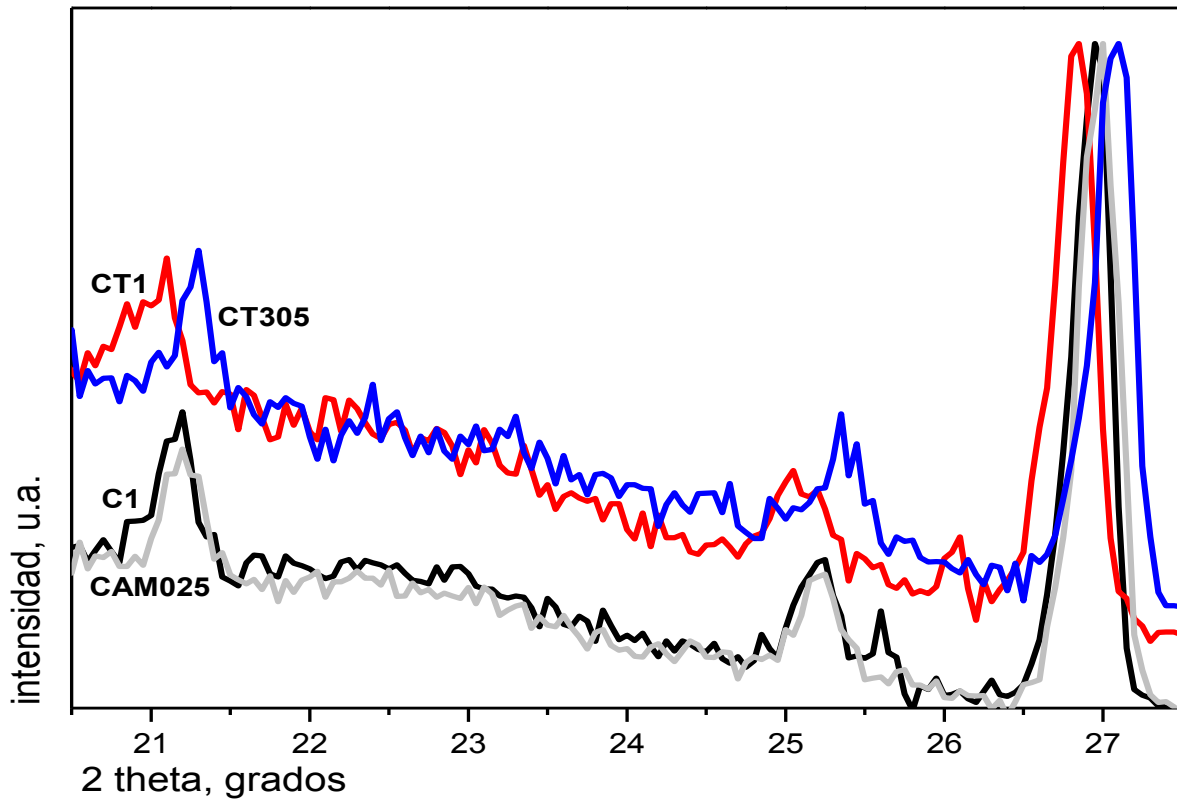


Figura 5.12. DRX de muestras cilíndricas, amplificación.

Sin embargo, estos resultados se pueden estudiar con cuidado en otra tesis, utilizando otras técnicas sensibles a las mezclas de fases amorfas y cristalinas como tomografía de rayos X, dispersión de rayos X y análisis por microscopía de fuerza atómica, por citar algunas técnicas especializadas.

5.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías presentadas en las **Figuras 5.13** y **5.14** son de la misma muestra CT305 registradas a diferentes amplificaciones. En la imagen de 900X se aprecian regiones poco homogéneas e incluso se observan fragmentos de microesferas de sílica.

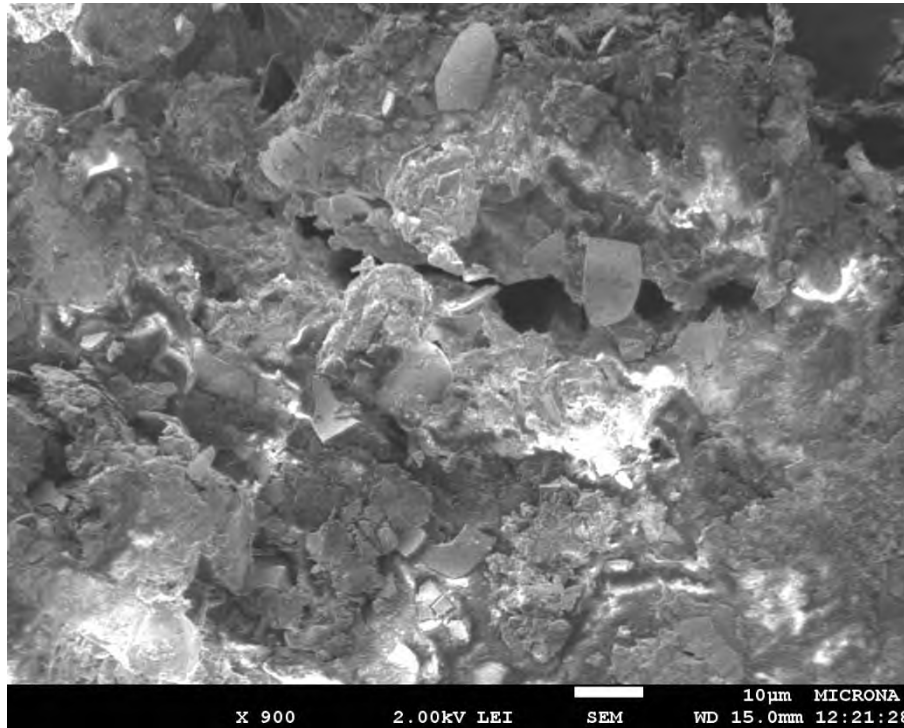


Figura 5.13. Micrografía de CT305 a 900X.

En la imagen de 8000X se pueden observar algunas regiones como velas derretidas que indican las regiones de particulado de llanta que fue disuelto por el solvente de la resina comercial usada por lo tanto no se debe considerar al particulado de llanta como un reforzante de la matriz sino como un agregado de resina aglutinante obtenido in-situ. Gracias a estas imágenes se decidió abandonar el uso de particulado de llanta como agregado grueso de la formulación de las muestras cilíndricas. En las muestras cúbicas se usaron perlas de unicel en lugar de particulado de llanta.

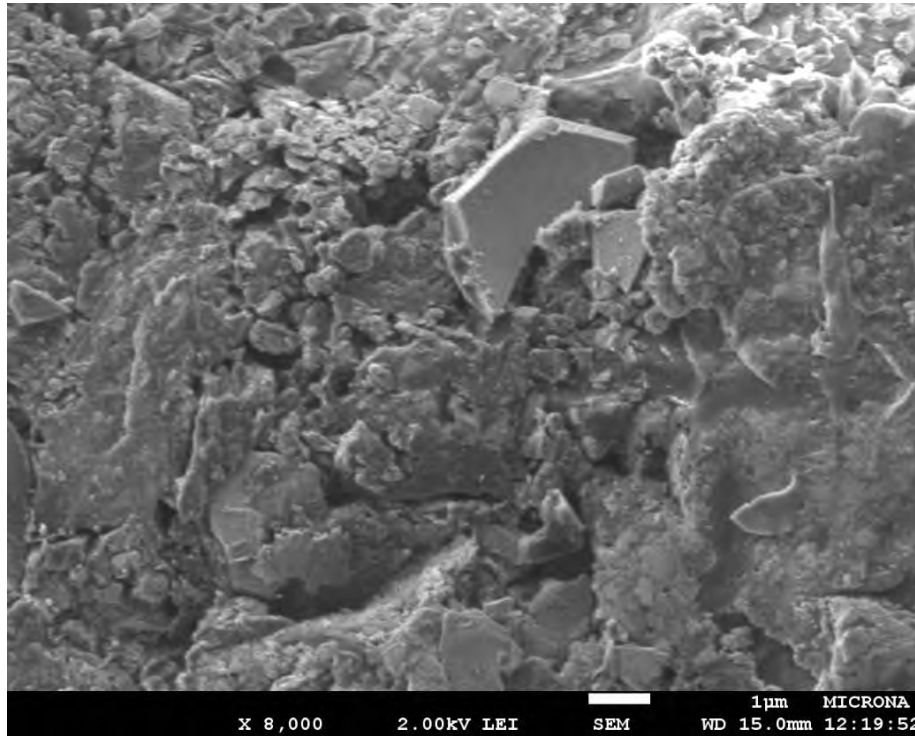


Figura 5.14. Micrografía de CT305 a 8000X.

5.3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Estas muestras contienen varilla de acero como reforzante estructural, ver **Figura 5.7**, con la finalidad de estudiarlos electroquímicamente. Por medio de estos resultados se ha podido apreciar el efecto que las condiciones ambientales ejercen sobre la intensidad de corrosión de la varilla embebida en el composito. Durante los cuatro meses de medición se registró velocidad de corrosión baja de las muestras, ver **Figura 5.15**.

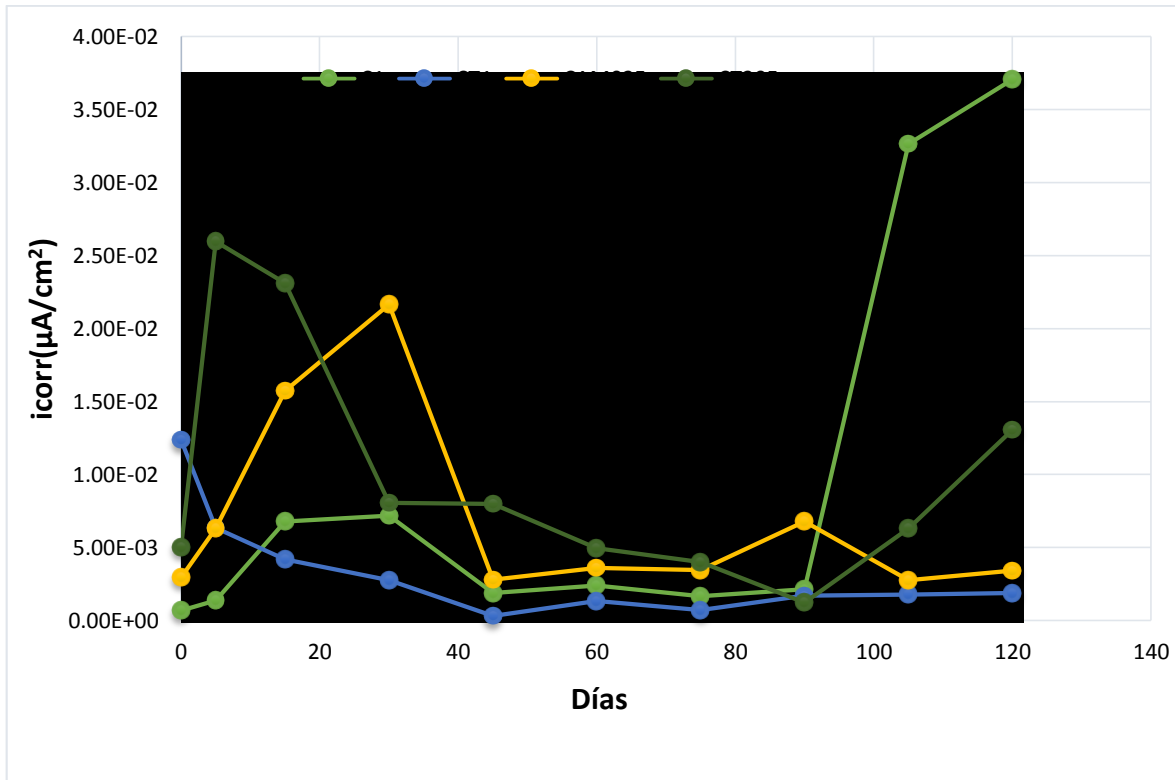


Figura 5.15. Velocidad de corrosión de muestras expuestas a solución salina.

La corrosión mínima registrada y no nula en el material se debe a la cantidad de poros que no se pudo controlar en el moldeo de los morteros. En general, el comportamiento a la corrosión de las muestras de composites inmersas en NaCl (3.5%) demuestra que todos se ubican en la región de menor probabilidad de corrosión y con tendencia a presentar velocidad de corrosión moderada de acuerdo a la norma ASTM C876 [19].

Los valores de intensidad de corriente de corrosión son menores a $0.005 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en CT1 y C1 alrededor de 40 días, pero en CAM025 y CT305 los valores menores a $0.010 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se presentan alrededor de los 50 días. A 120 días CT1 y CAM025 presentan la menor corrosión, indicando así que el efecto de adicionar las microesferas al composite C1 ayuda a inhibir la corrosión de la varilla embebida, mientras que el comportamiento de CT1 se puede relacionar con el contenido mayor de resinas en su formulación.

Sin embargo, se debe hacer notar que aunque estos datos son muy bajos a 4 meses de monitoreo, no hay seguridad que sigan mostrando las mismas características

conforme pasen los años, es decir, se debe continuar registrando su comportamiento en escala de años para poder concluir plenamente sobre su resistencia a la corrosión de la varilla embebida.

A continuación se analizan los resultados de las pruebas de absorción de agua, resistencia a la compresión mecánica, espectroscopia IR, DRX, TGA, DMA, DSC y a cámara ambiental de intemperismo acelerado. Con el afán de facilitar el análisis de las muestras cúbicas se re-introduce la tabla de la composición de cada una de las muestras:

Muestras	CAS		iM16K		BU		RB	
	%	g	%	g	%	g	%	G
CAP	100	60					100	90
CAP1	99	59.4	1	0.6			100	90
CAP2	98	58.8	2	1.2			100	90
CAP3	97	58.2	3	1.8			100	100
CAPBU1	98	58.8	1	0.6	1	0.6	100	100
CAPBU2	97	58.2	1	0.6	2	1.2	100	100

5.4. Muestras cúbicas.

La apariencia de estas muestras cúbicas se aprecia en la **Figura 5.16**. Estas se secaron a 60°C durante dos días para registrar peso constante.



Figura 5.16. Muestras cúbicas de composito adiconado y aglutinado.

5.4.1 Absorción de agua.

Dichos cubos, a 28 días de edad, fueron sometidos a la misma norma de absorción de agua que se aplicó a las muestras cilíndricas. Los resultados vaciados en la **Tabla 5.3** permiten notar similitud en capacidad de agua absorbida por CAP1 y CAP2, la cual aumentó en CAP3 y en CAP, esto indica que la adición de microesferas de silica en 1 y 2 % en peso respecto al composito es benéfico ante esta prueba pero al aumentar a 3% el efecto es negativo e incluso absorbió más que la muestra CAP. Respecto a la adición de perlas de unicel, se puede ver que afecto de manera negativa pues tales muestras absorben agua al máximo de entre las 6 composiciones evaluadas. En general, se puede decir que el volumen de tales esferas ha generado porosidad al interior del material y la resina no alcanzó a recubrir completamente al composito. Se debe comparar también la formulación de C1 y CAP ya que la primera involucró 100 g de RB por 90 de composito, aproximadamente 111% de resina, mientras que en CAP se empleó 90 g de RB por 60 g de composito, aproximadamente 150% de resina, debería observarse mayor resistencia de CAP a absorber agua, pero se debe aclarar que no se siguió el mismo método de moldeado de ambas muestras, el C1 sólo fue vaciado y empujado a

mano hasta llenar el molde mientras que el CAP fue vaciado y sometido a compresión de 1 tonelada, lo cual provoco escurrimiento de la resina como un líquido cualquiera y no se determinó cuanta resina quedo en el cubo final. Ahora se sabe que debemos esperar al menos 1 hora para vaciar al molde y aplicar la compresión, tal como lo han reportado otros grupos de trabajo [20]

Tabla 5.3 Porcentaje de absorción de agua en muestras cúbicas.

Muestras	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% absorción
CAP	53.128	59.931	12.804
CAP1	57.427	64.082	11.588
CAP2	51.878	57.609	11.047
CAP3	46.274	52.936	14.396
CAPBU1	46.452	55.796	20.115
CAPBU2	52.405	61.561	17.471

5.4.2 Resistencia a la compresión mecánica.

En general, estos 6 cubos mostraron baja resistencia a la compresión en comparación del desempeño de los cilindros, hasta 127 kg/cm², ver **Figuras 5.9** y **5.17**. Este resultado puede tener relación con el efecto de escurrimiento de la RB durante la compresión mecánica y se debe considerar el efecto que la presión de 1 tonelada ejerce sobre un cubo de 5x5x5 cm, la presión fue muy alta y se pudo causar fracturas internas en las muestras. Las muestras con perlas de unicelel (BU) presentan peor desempeño a medida que su contenido de unicelel aumenta, digamos que comparando contra CAP, la CAPBU1 muestra la mitad de resistencia y la CAPBU2 muestra la tercer parte de resistencia mecánica; lo cual es lógico pues a mayor concentración de perlas de unicelel se generó mayor porosidad en la mezcla de la formulación.

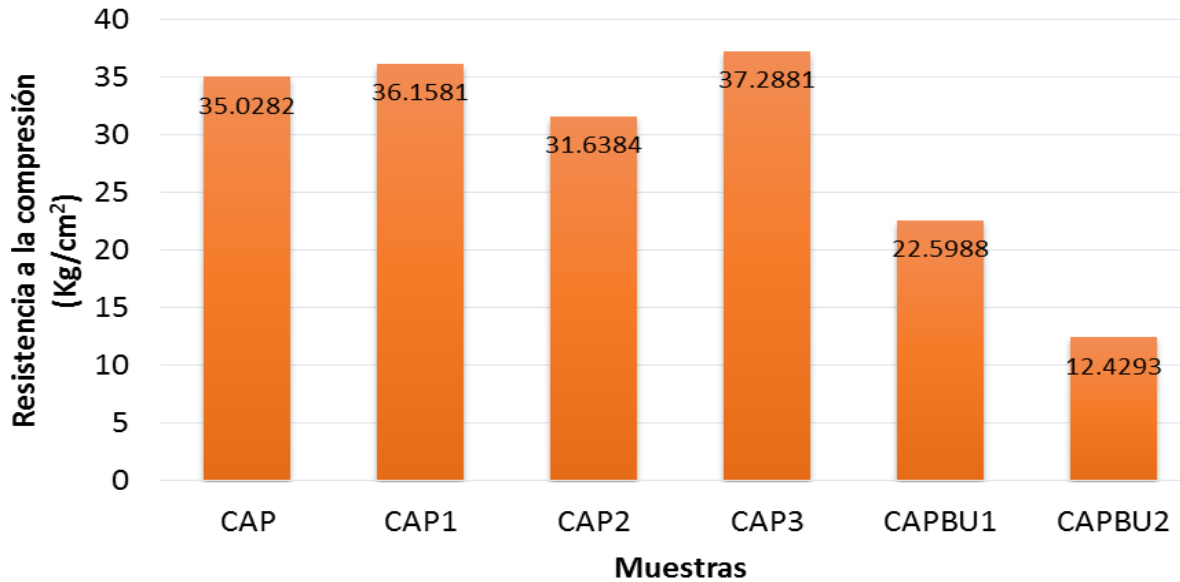


Figura 5.17. Resistencia mecánica de muestras cúbicas de 28 días de edad.

5.4.3 Espectroscopia IR

La **Figura 5.18** muestra los IR de los compositos aglutinados con resina RB: C1, CAP y CP175R. Claramente, se ve que la relación de intensidad de la banda alrededor de 1730 1/cm y la banda en aproximadamente 1010 1/cm difiere ampliamente entre estos 3 casos: la banda de 1730 1/cm es $\frac{3}{4}$ de la intensidad de la banda de 1010 1/cm en C1, que es muestra cilíndrica; en cambio los cubos CAP y CP175R muestran sólo $\frac{1}{3}$ de la intensidad de la banda en 1010 1/cm indicando que el moldeado de las muestras ha ejercido un efecto de reducción de la cantidad de resina en los cubos respecto a la cantidad de resina en cilindros. Aunque esto es sólo una interpretación de los datos pues se deberá cuantificar por análisis químico la composición atómica de cada muestra, se podría cuantificar por EDX en SEM, en el futuro.

Por otro lado, es notorio que CP175R muestra bandas mucho más angostas, sólo 1 banda en 1017 1/cm, a diferencia de los otros dos compositos que tienen dos máximos muy cercanos a 1010 1/cm, y sólo 1 banda en 800 1/cm relacionada a vibraciones de Si-O-Si que también es puro en este composito.

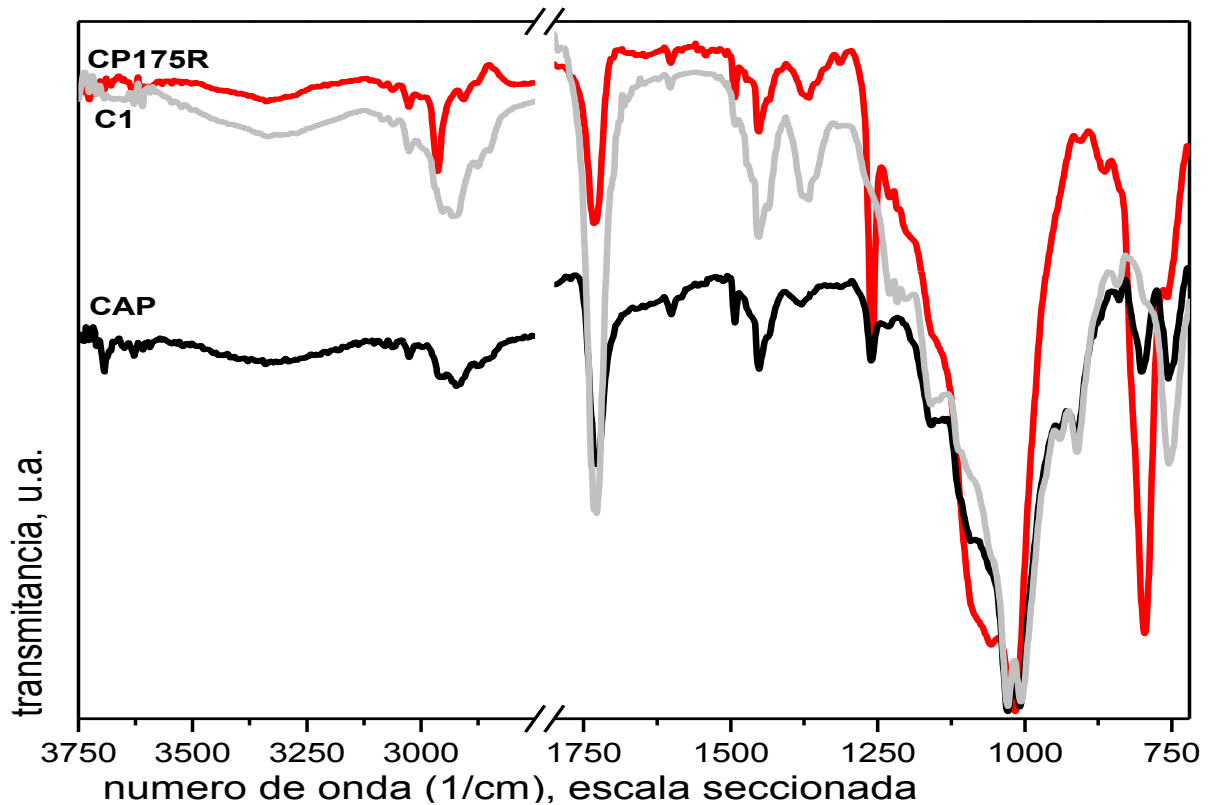


Figura 5.18. Espectro IR de composites aglutinados con resina RB.

Por su parte, la **Figura 5.19** muestra el intervalo de 1800 a 720 $1/\text{cm}$ de los espectros IR de los cubos que sólo contienen microesferas como agregado contra el IR del composite sin agregados. Como se ve son muy semejantes en lo general, sólo el CAP3 muestra algunas diferencias en la intensidad de la banda alrededor de 1250 $1/\text{cm}$ y en 800 $1/\text{cm}$. Esta última va relacionada con la vibración simétrica de Si-O-Si, aunque parecería extraño que a mayor contenido de microesferas la banda del inorgánico disminuyera su intensidad pudiera relacionarse con ligero aumento de la intensidad de la banda en 1030 $1/\text{cm}$ correspondiente a vibración anti simétrica de Si-O-Si. Estos resultados pueden indicar que el inorgánico está incorporándose en la matriz orgánica en alguna orientación preferencial que le provoca disminuir las vibraciones simétricas de la red de silica.

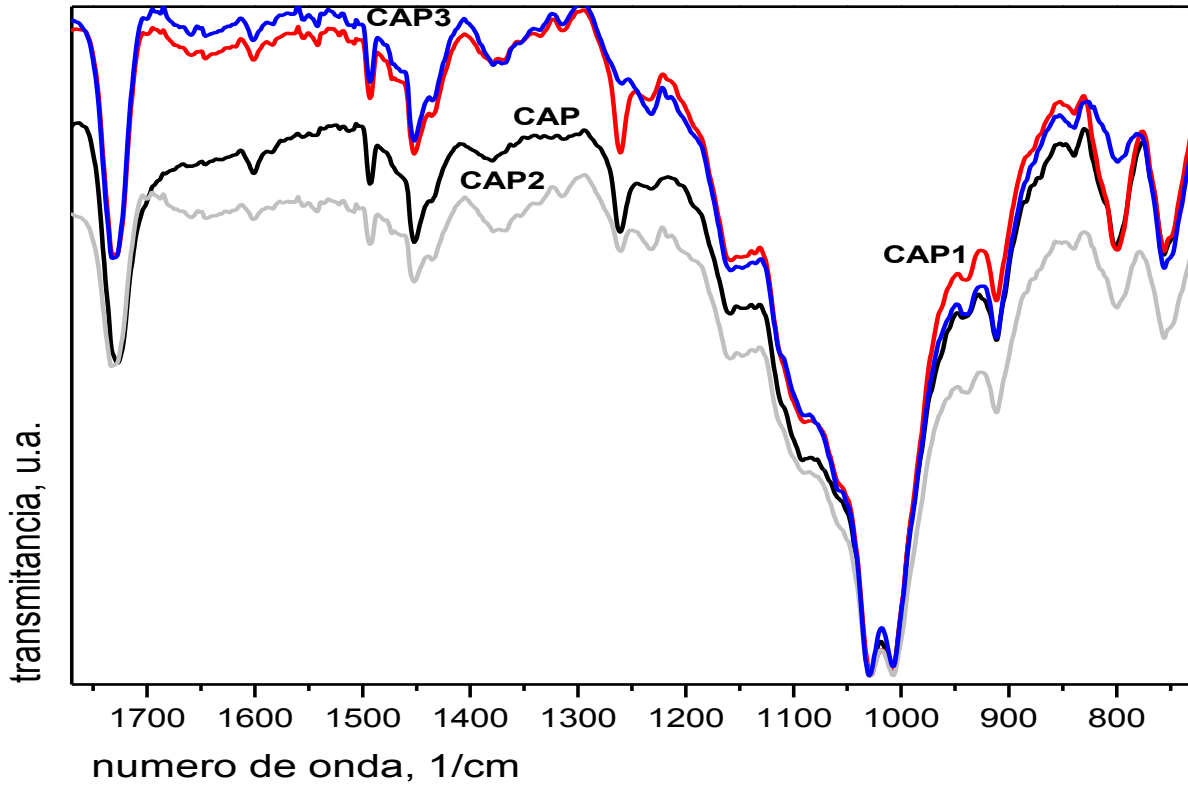


Figura 5.19. Espectros IR de muestras cúbicas con microesferas.

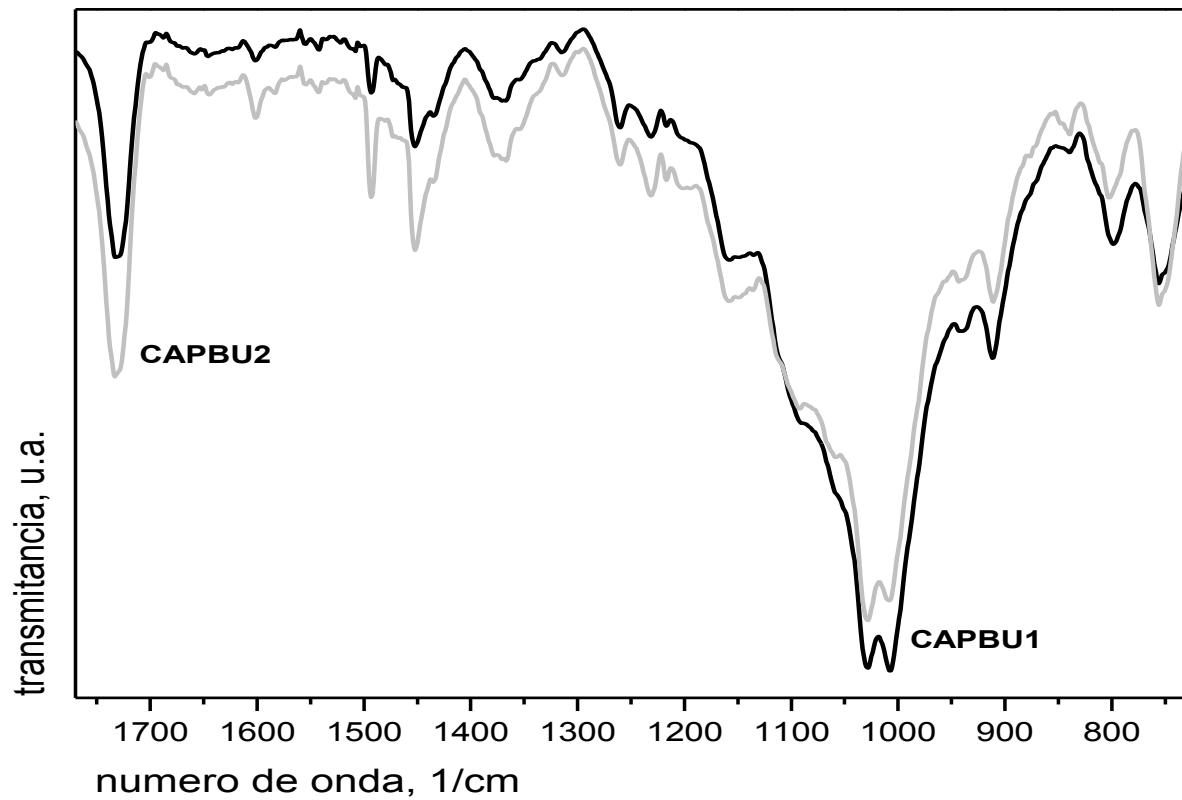


Figura 5.20. Espectros IR de muestras cúbicas con perlas de uniel.

Por otro lado, la **Figura 5.20** muestra los IR de los cubos con agregado de perlas de uncel y se ve que son muy semejantes entre ellos. Sin embargo, se debe notar que la banda alrededor de 1730 $1/\text{cm}$ de CAPBU2 es más intensa que en CAPBU1 probablemente debido a la interacción de las perlas de uncel con las resina RB, aún con esta asociación de polímeros se ve que la relación de intensidades entre la banda de 1730 y la de 1030 $1/\text{cm}$ es apenas la mitad una de la otra cuando en C1 la primera es $\frac{3}{4}$ de intensidad de la segunda. De nuevo, el procedimiento de moldeo juega un papel muy importante en las características y el desempeño de los composites cúbicos.

5.4.4 Difracción de Rayos X

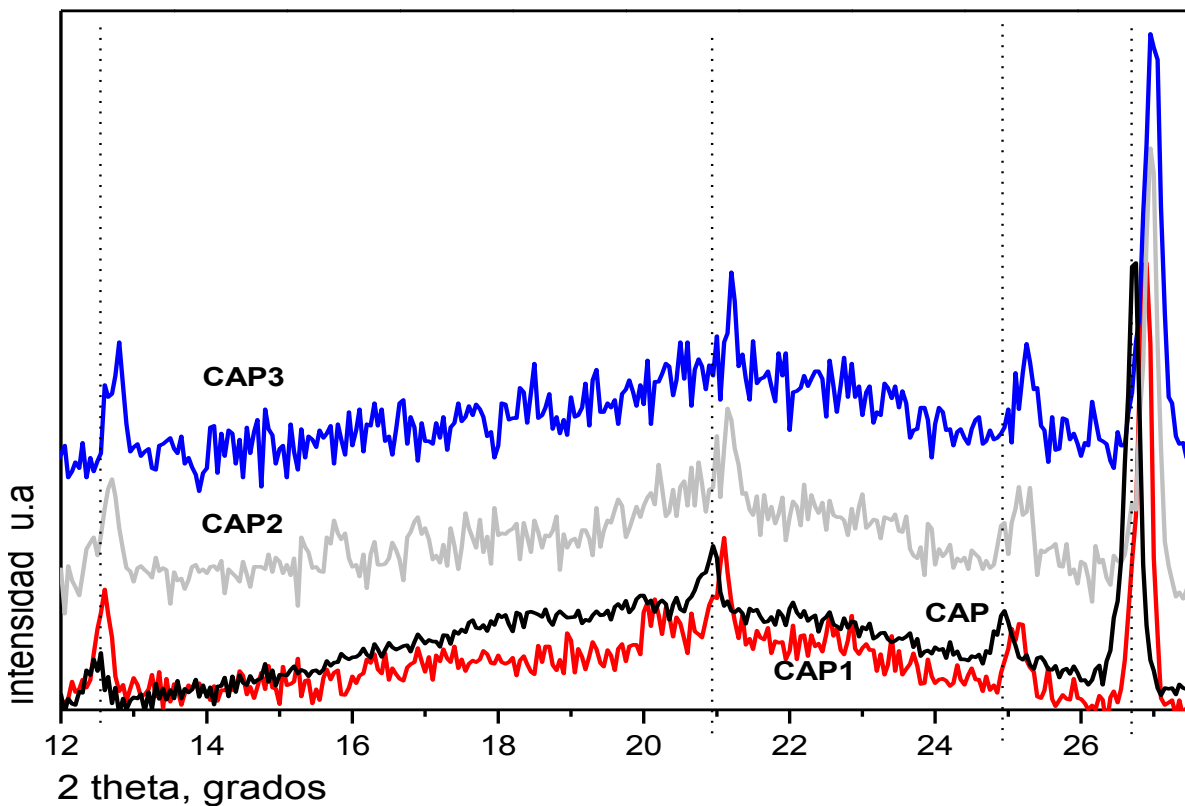


Figura 5.21. DRX de muestras cúbicas con microesferas.

En la **Figura 5.21**, se observan los DRX de los cubos con agregado de microesferas y del cubo sin agregados. En general, los picos de las muestras se están desplazando a ángulos mayores conforme aumenta el contenido de microesferas y los picos se ven más angostos, entre 16-20 grados se observan menos amorfas las muestras de acuerdo al contenido de microesferas. De tal manera, que de nuevo se encontró que a mayor contenido de microesferas disminuye la región amorfa del material y la distancia entre los planos de la red de celulosa y de la red de silica ha disminuido lo cual puede indicar que efectivamente ocurre una interacción efectiva con la resina RB y ya no hay enlaces de hidrógeno intermoleculares. Finalmente, se podría decir que se ha formulado un nuevo material compuesto con las ventajas de cada una de sus materias primas.

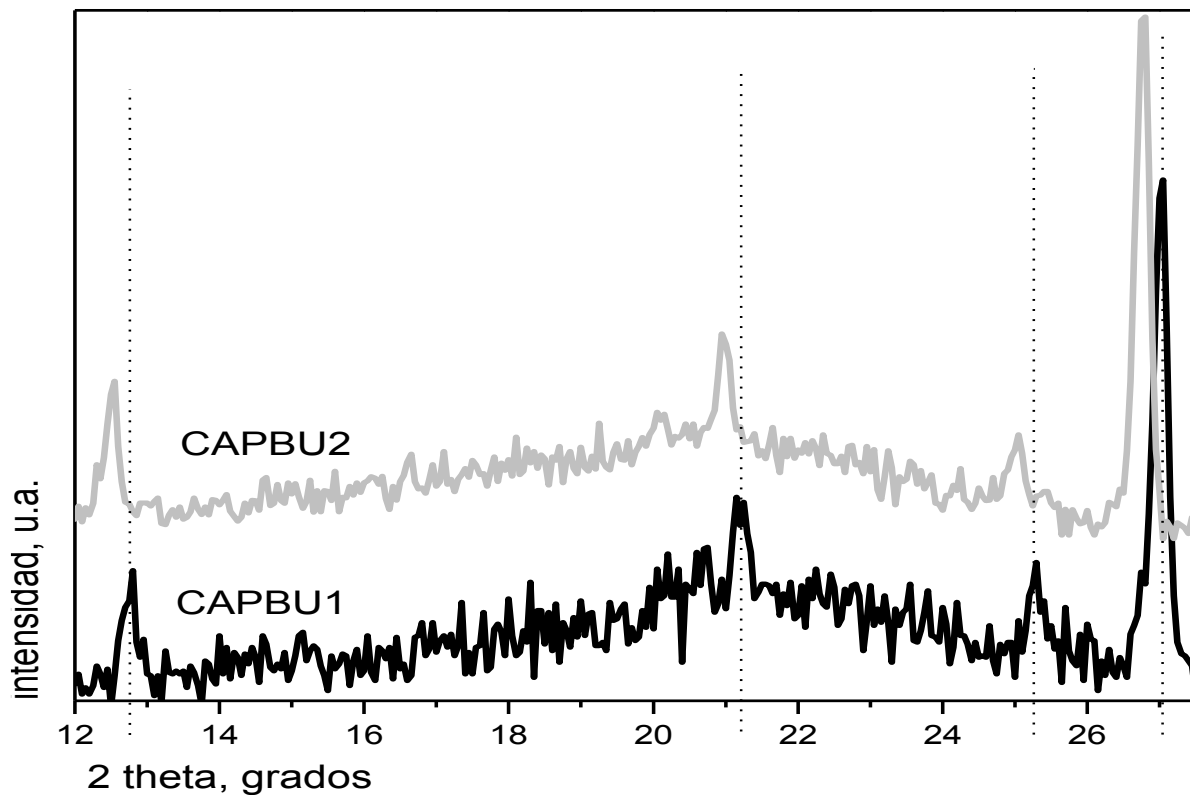


Figura 5.22. DRX de muestras cúbicas con perlas de unicel.

Por otro lado, en la **Figura 5.22**, se observa el efecto contrario a lo observado en los cubos con microesferas. En los cubos con perlas de unicel, a mayor concentración de unicel el máximo de cada pico se desplazó a ángulo menor indicando que los planos de celulosa y de silica han incrementado su distancia, lo cual podría señalar que no se ha logrado incorporar las perlas de unicel en la nueva red del composito, más bien parecen incompatibles ya que entre 20 y 21 está apareciendo un pico que a mayor concentración de unicel se perfila con mayor intensidad.

5.4.5 Análisis Termogravimétrico

La **Figura 5.23** contiene los termogramas de las 6 muestras cúbicas y de las 2 muestras de compositos puros. Se puede observar claramente que las 6 muestras de cubos de composito aglutinado y adicionado muestran comportamiento muy semejante en la cantidad de masa pérdida y la temperatura en que ocurren los eventos térmicos. En cambio, los termogramas de los compositos puros contrastan con los anteriores y entre ellos mismos. El composito puro, CP175, comienza su descomposición desde 300 °C y a los 600 °C ha perdido el 55 % de masa. Su descomposición es muy clara ya que sólo ocurre en un paso indicando que la conductividad térmica al interior del material es muy efectiva, es decir, la matriz orgánica pura y el reforzante inorgánico puro muestran contacto estrecho entre las partículas en este composito. Aunque no podemos asegurar que tipo de interacción ocurre entre dichas partículas.

Respecto al composito puro y aglutinado, CP175R, su descomposición comenzó a 245 °C y a la temperatura final perdió 82% en peso, sin embargo; se observan 2 eventos térmicos continuos, el primero termina en 350 °C y puede ser asociado a la descomposición de la resina ya que todos los otros compositos lo presentan y contienen también la resina. Se puede apreciar que el composito CAP no muestra estos 2 eventos térmicos y que las otras composiciones si los presentan, aunque el primer evento se desplaza terminando a temperatura mayor respecto al CP175R, posiblemente indica que se requiere de mayor cantidad de calor para alcanzar a

descomponer la resina debido al efecto que los agregados ejercen en la discontinuidad de la composición del material final.

Los materiales compuestos con matrices amorfas o semicristalinas trabajando por encima de su temperatura de transición vítrea, se comportan como materiales viscoelásticos y en ellos la contribución del término viscoso no puede ser despreciado [21].

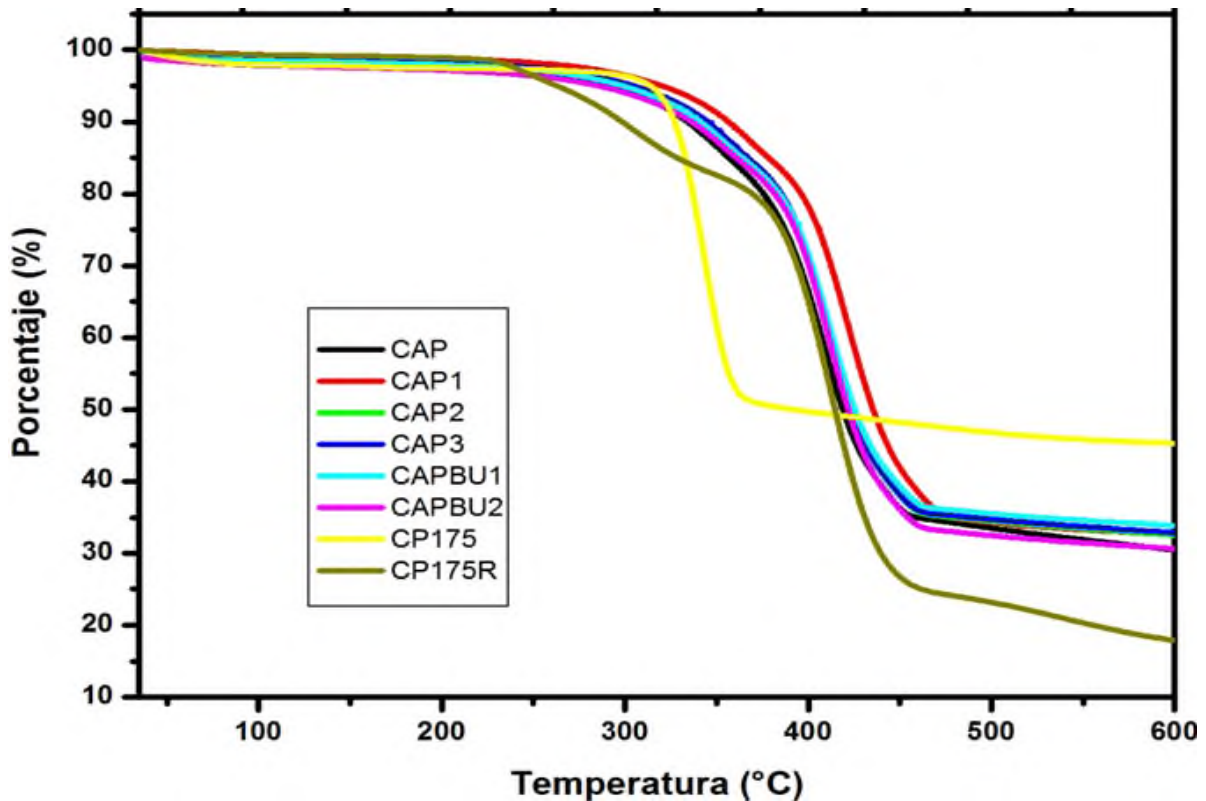


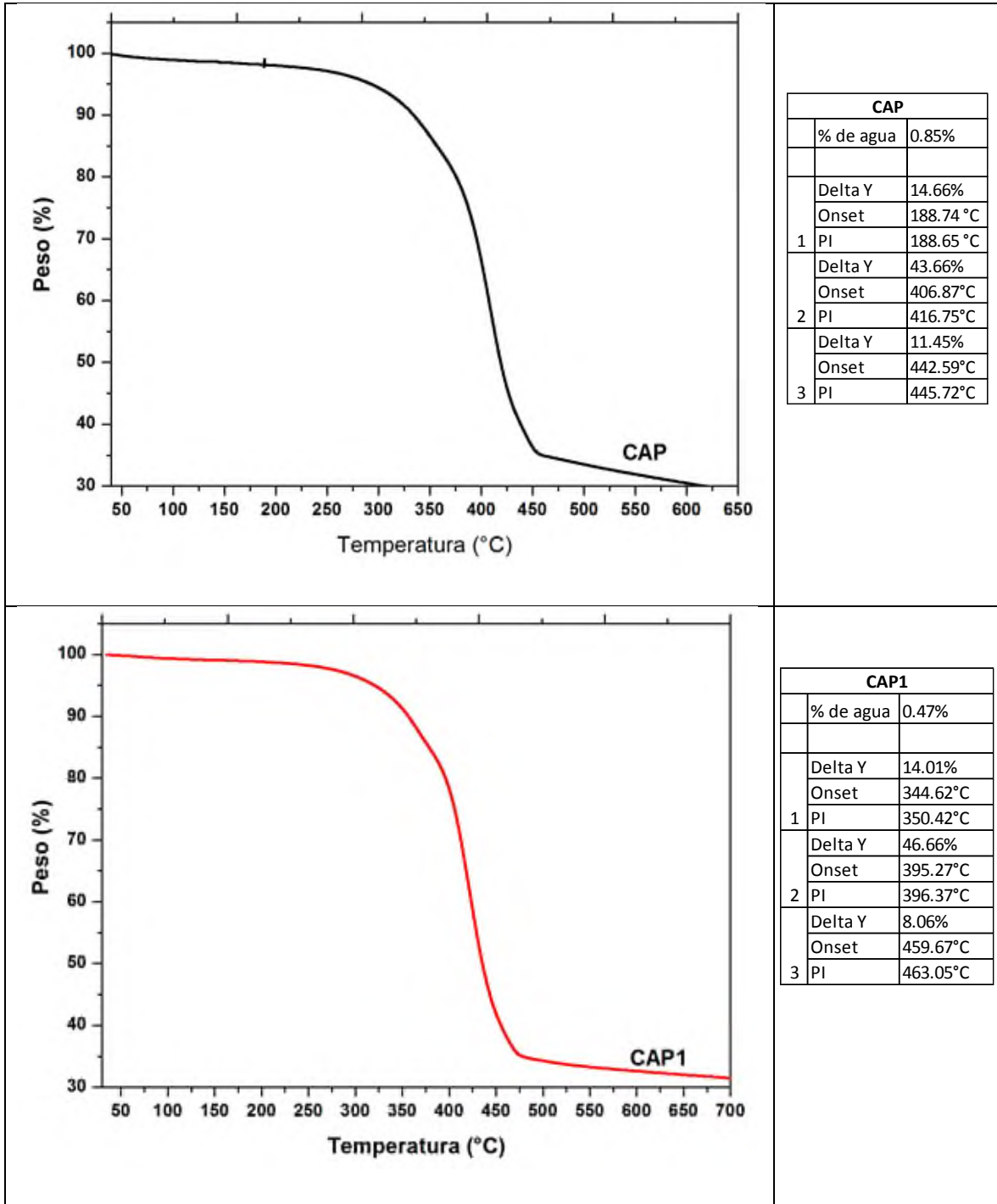
Figura 5.23. Análisis termogravimétrico de las 8 muestras cúbicas.

A continuación se muestran los datos de los eventos térmicos de cada muestra. A cada una se le calculó el porcentaje de agua que contenía (% de agua).

Delta Y: porcentaje de peso de muestra que se pierde en ese evento.

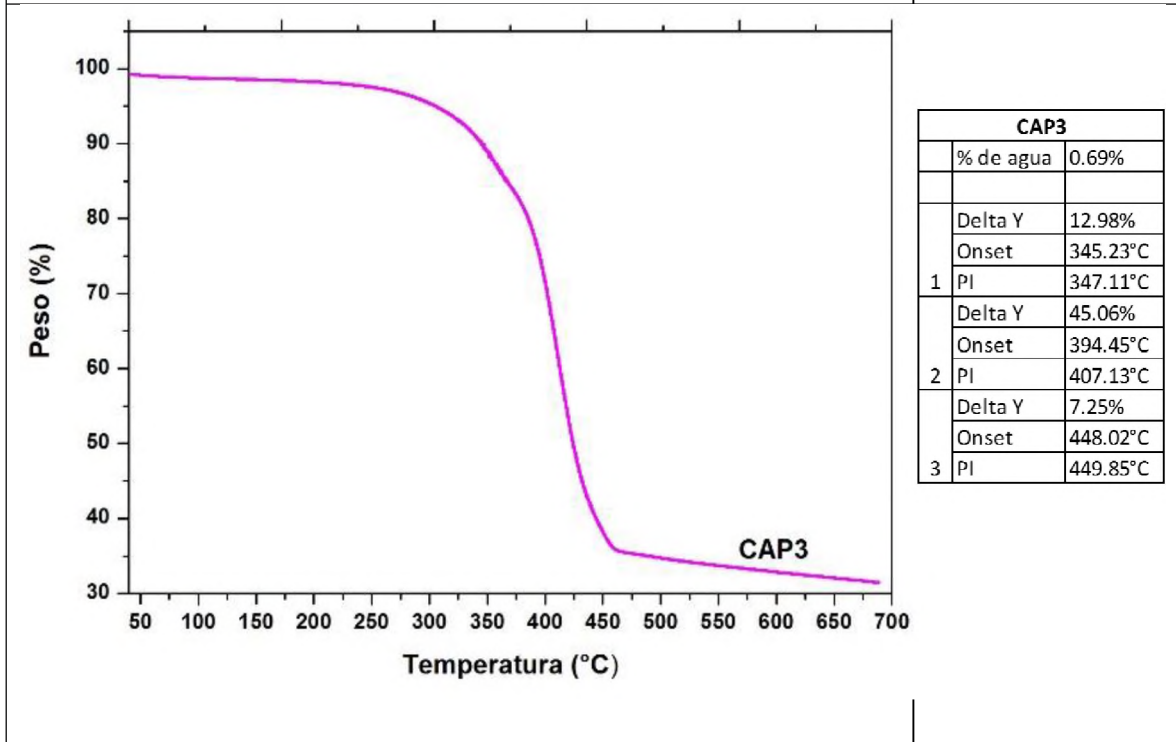
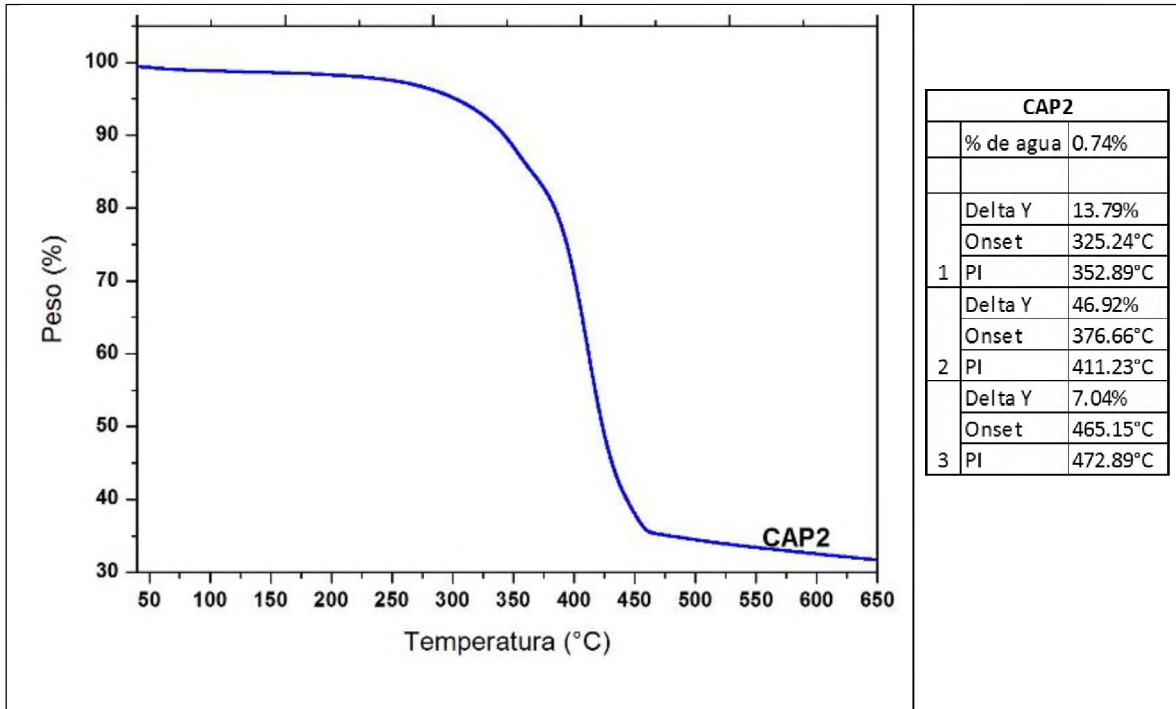
Onset: punto donde empieza a descomponerse el compuesto.

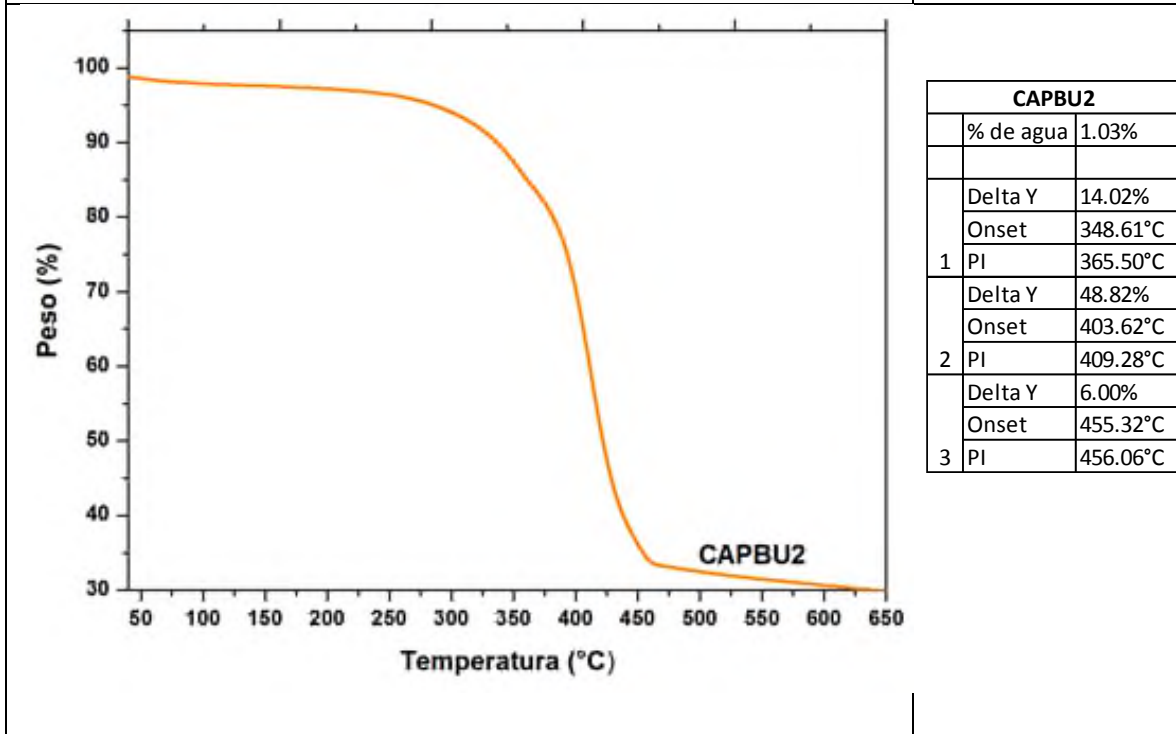
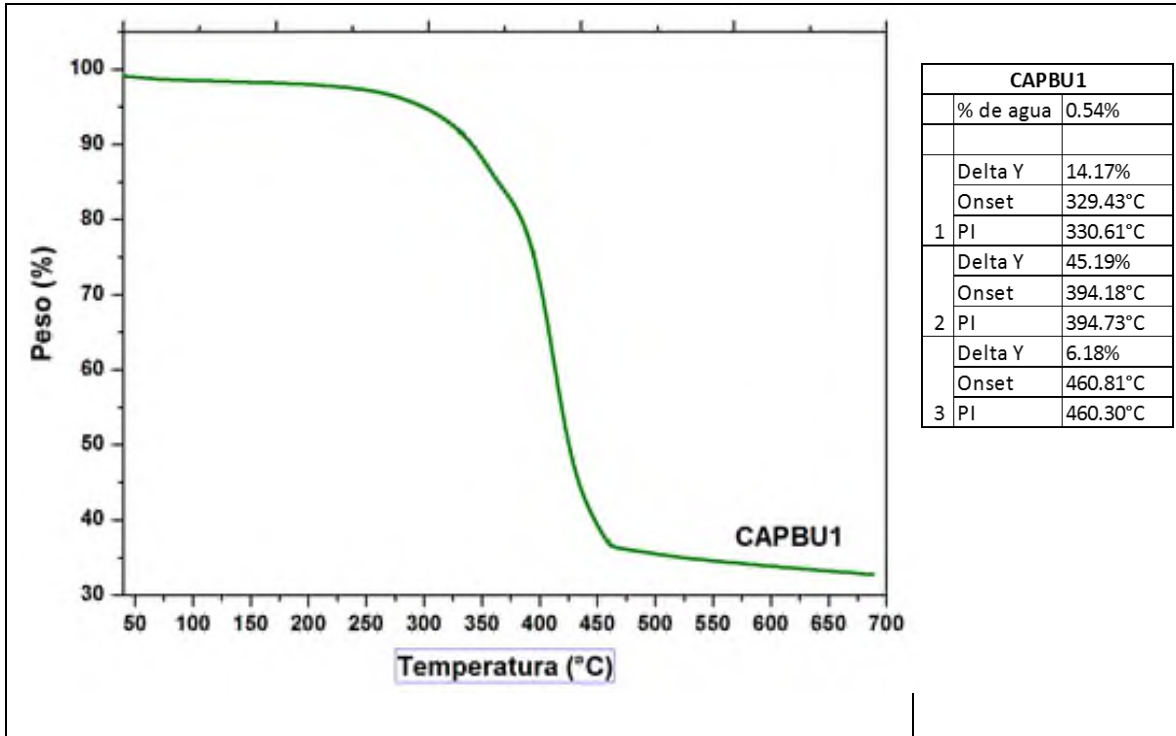
PI: punto de inflexión de la curva.

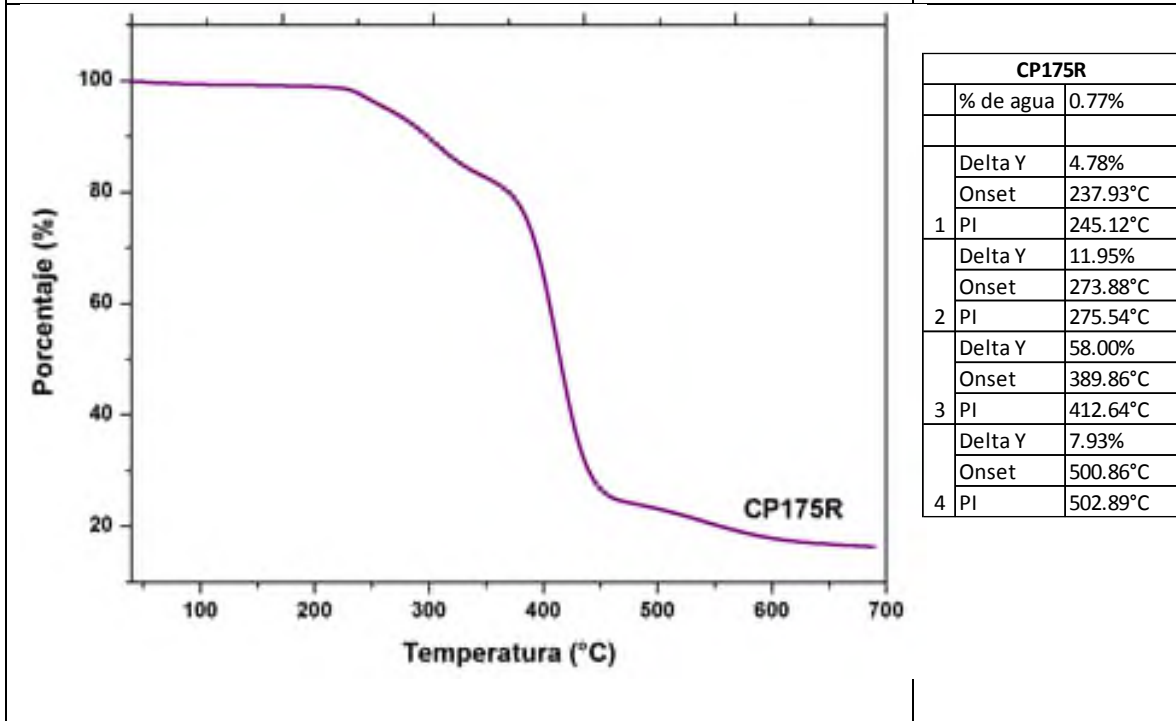
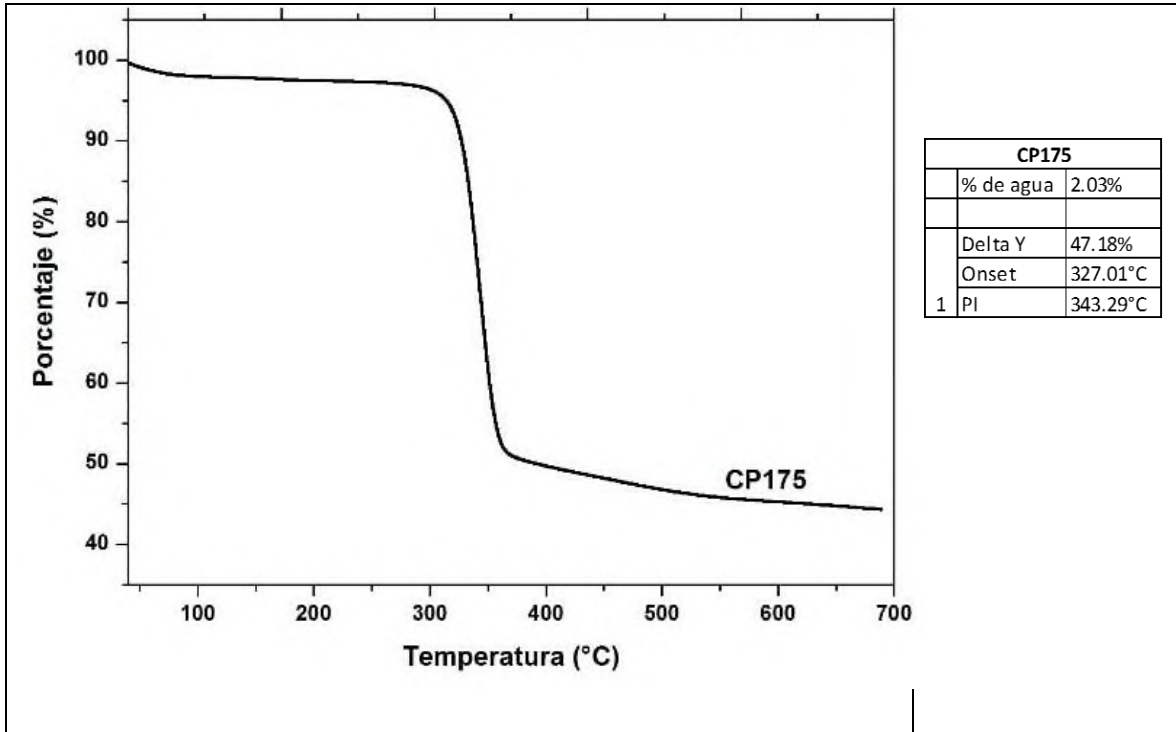


CAP	
	% de agua 0.85%
1	Delta Y 14.66%
	Onset 188.74 °C
	PI 188.65 °C
2	Delta Y 43.66%
	Onset 406.87 °C
	PI 416.75 °C
3	Delta Y 11.45%
	Onset 442.59 °C
	PI 445.72 °C

CAP1	
	% de agua 0.47%
1	Delta Y 14.01%
	Onset 344.62 °C
	PI 350.42 °C
2	Delta Y 46.66%
	Onset 395.27 °C
	PI 396.37 °C
3	Delta Y 8.06%
	Onset 459.67 °C
	PI 463.05 °C







5.4.6 Análisis Dinámico Mecánico

La representación gráfica de la evolución del factor de pérdida con la temperatura puede observarse en las **Figuras 5.24 y 5.25**. Atendiendo a los máximos de cada curva, se observa que la temperatura de transición vítrea (T_g) cambia ligeramente en la mayoría de las muestras y dependen de la composición de las mismas. La T_g más alta corresponde a la muestra CP175R, cuyos componentes son celulosa pura, sílica y resina como aglutinante. La T_g en esta muestra depende de la resina y del tamaño de las partículas de celulosa. Es decir, las cadenas de celulosa se orientan, sus grupos OH interaccionan con los grupos acrílicos de la resina. Estos puentes de hidrógeno incrementan la temperatura de transición vítrea.

Mientras que la T_g más baja corresponde a los composites CAP2 y CAP3, que contienen la mayor cantidad de microesferas como refuerzo. Las microesferas de sílica separan las fibras de celulosa e interfieren en la interacción entre los grupos acrilato y los OH de la celulosa, de tal manera que facilitan el aumento del volumen reduciendo la interacción de los enlaces de hidrógeno internos en la cadena del polímero y aumentando el espacio entre las moléculas [22].

El valor máximo del factor de pérdida para el CP175R es de 0.62, mientras que el dato más bajo es CAPBU1 con 0.51 como se puede apreciar en la **Tabla 5.4**. La tangente del factor de pérdida está relacionada con el amortiguamiento térmico del material, es decir, es el punto medio de la transición entre los estados vítreo y gomoso. En consecuencia, los composites de mejor desempeño como aislantes térmicos son CP175R y CAP debido a que mantienen sus propiedades y su estabilidad dimensional a la temperatura de flexión bajo carga, conforme el valor disminuye hay un aumento en el movimiento segmental dentro del material y posible ablandamiento físico [23].

Tabla 5.4. Tg y $\tan \delta$ de muestras cúbicas por método del máximo de factor de pérdida.

Muestras	Tg °C	$\tan \delta$
CAP	56	0.56
CAP1	56	0.53
CAP2	51	0.54
CAP3	51	0.52
CAPBU1	56	0.51
CAPBU2	56	0.54
CP175R	60	0.62

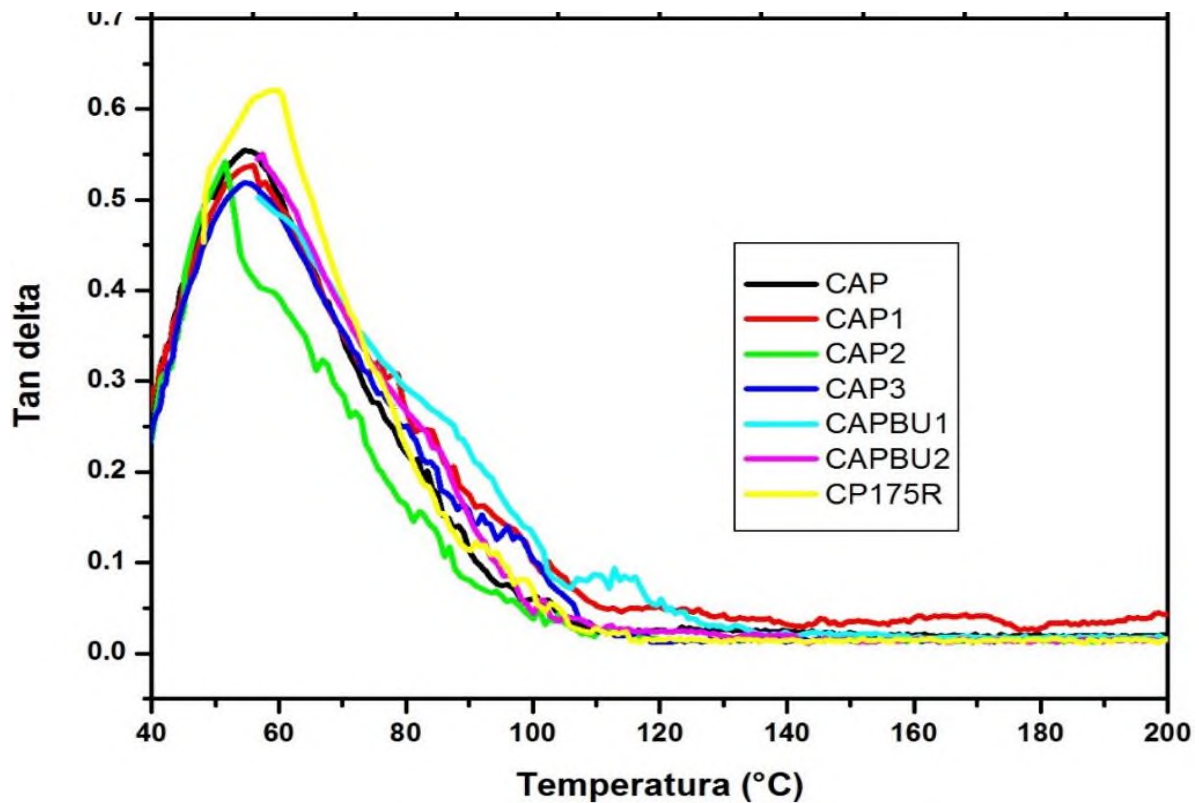


Figura 5.24. Factor de pérdida y determinación de la Tg

El valor máximo del factor de pérdida para el CP175R es de 0.62, mientras que el dato más bajo es CAPBU1 con 0.51. La tangente del factor de pérdida está relacionada con el amortiguamiento térmico del material, puede servir como un parámetro para señalar el comportamiento del material desde el estado vítreo hasta el estado gomoso. Es decir, que los composites de mejor desempeño como aislantes térmicos son CP175R y CAP debido a que pudieron resistir un poco más que el resto de los materiales, aunque se debería medir la transmitancia térmica por el método del plato caliente para determinar la capacidad aislante térmica del material y poder comparar con la capacidad aislante de los materiales de construcción convencionales.

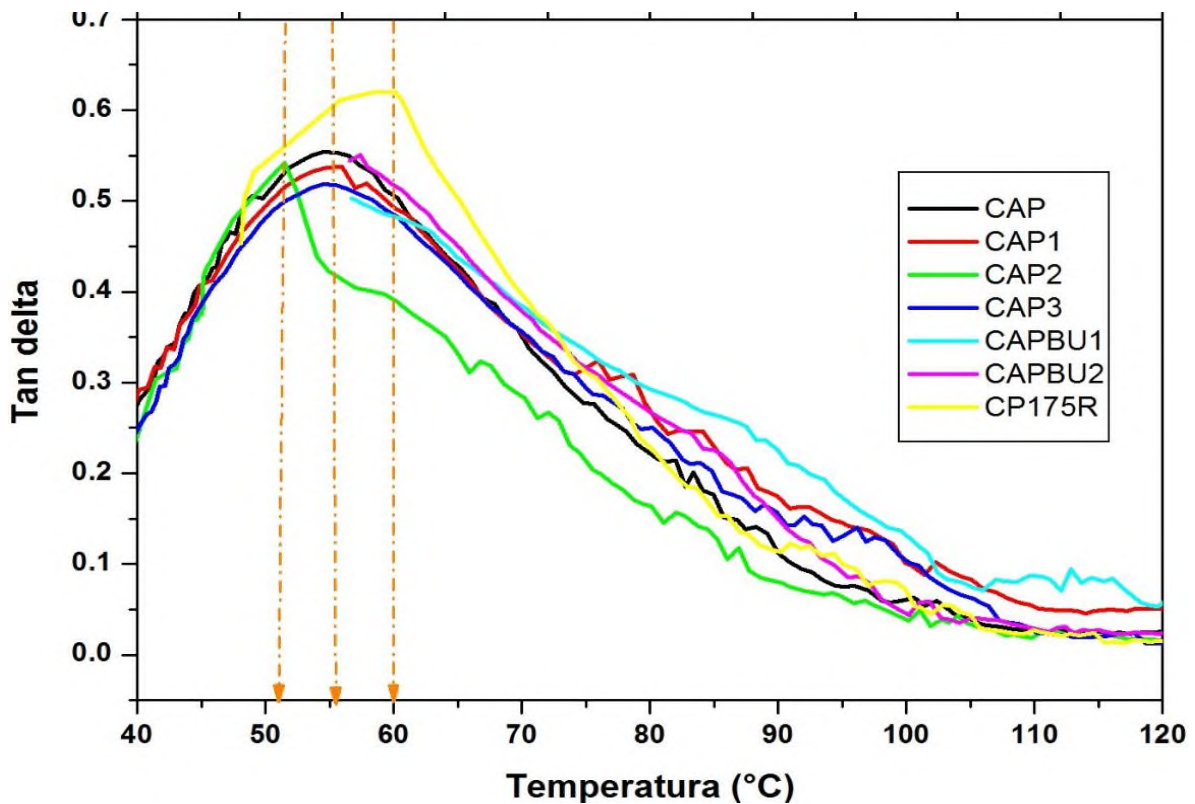


Figura 5.25. Factor de pérdida y Tg, por máximo del factor de pérdida.

5.4.7 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la **Figura 5.26** se muestra el termograma por DSC de las muestras cúbicas. Las primeras 6 muestras (CAP, CAP1, CAP2, CAP3, CAPBU1 y CAPBU2) presentaron transición de fase entre 350 y 375 °C mientras que los cubos de composito puro, CP175 y CP175R, presentaron transición de fase a temperatura muy disímil a las muestras anteriores y entre ellos mismos.

Se puede destacar que las 8 muestras se pueden agrupar en 3 grupos, a) el menor flujo de calor lo presentan CAP y CP175R, que tienen el mayor porcentaje de resina en su composición, b) flujo de calor intermedio, CAP1 y CAPBU1, y c) el máximo flujo de calor lo presentan CAPBU2, CAP2 y CAP3. Las muestras que tienen mayor contenido de microesferas de silica, incrementan su estabilidad térmica y demandan mayor flujo de calor para llevar a cabo sus procesos de transición.

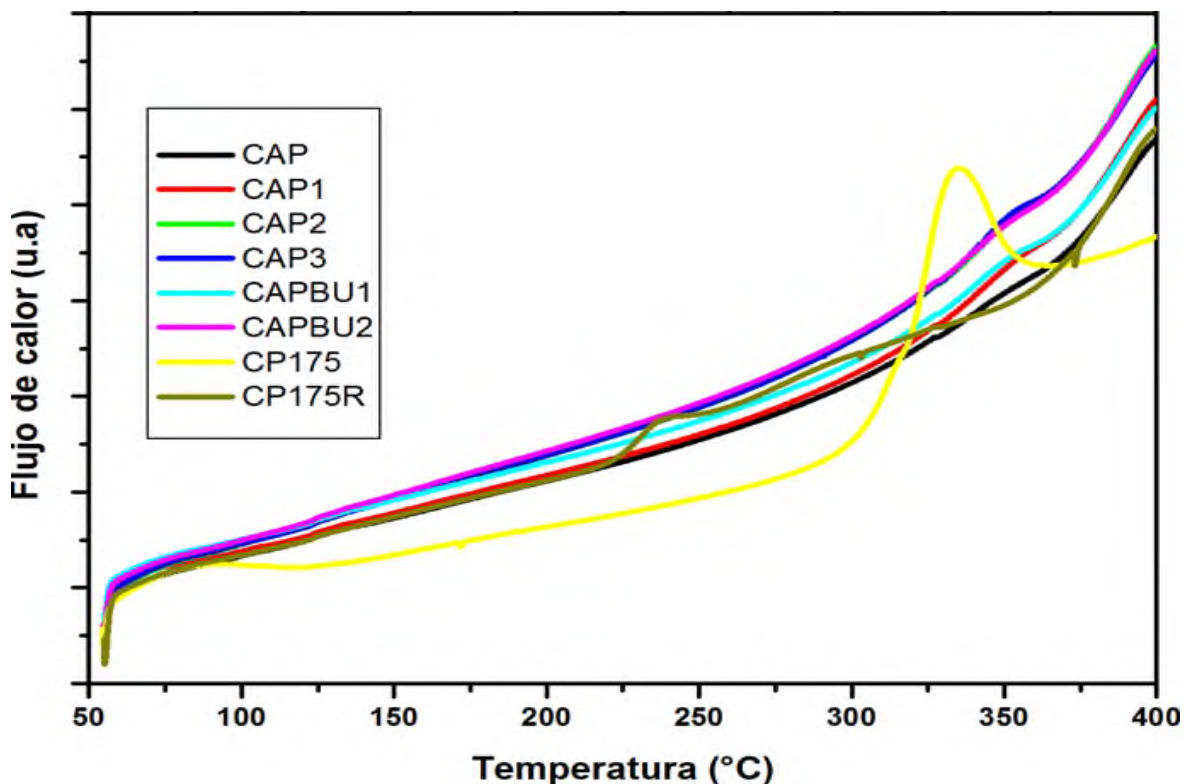


Figura 5.26. Flujo de calor de muestras cúbicas medido por DSC.

Respecto a las muestras que tienen componentes puros, ver **Figura 5.27**, se aprecia en la curva de CP175 un máximo endotérmico a 343 °C, tal como se registró en el TGA, asociado a la descomposición de la matriz orgánica del composito híbrido lo cual demuestra que efectivamente se ha formado un composito entre la matriz celulósica y el reforzante inorgánico ya que se sabe que la celulosa pura comienza a degradarse por encima de los 200 °C. En cambio, la curva de CP175R, presenta un máximo endotérmico a 237 °C, tal como se observó en TGA, asociado a la descomposición de la resina RB dando lugar al colapso de la adhesión de los componentes del composito que continua respecto a la temperatura. Se puede decir que la mayor cristalinidad y ordenamiento de la CP175 demanda el flujo de calor del pico endotérmico para descomponer la muestra que a 400 °C ya está calcinada como se observó experimentalmente.

Es importante continuar el estudio detallado de estos materiales para entender su comportamiento cuando se añaden otros agregados o cargas finas o gruesas que pudieran obstaculizar la transmisión de calor al interior del material.

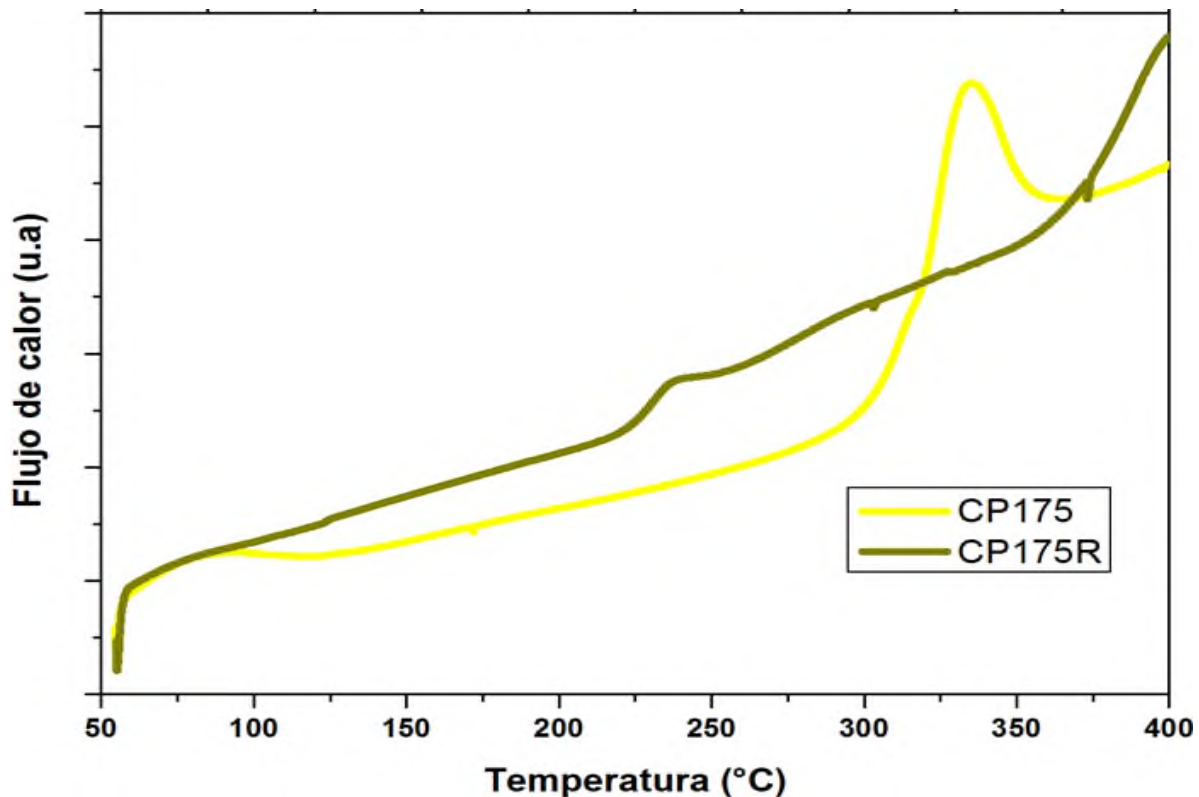


Figura 5.27. Flujo de calor de muestras cúbicas de composito puro, por DSC.

5.4.8 Cámara de Intemperismo Acelerado

Durante el periodo de exposición de las muestras se realizaron observaciones a 300, 600 y 1000 horas. Se apreció que algunas muestras dejaron de ser planas para dar lugar a cierta curvatura como si se enconcharan y algunas otras muestras mostraron la aparición de pequeñas manchas blancas, aunque esas muestras son las que contienen perlas de unicelel.

Algunas muestras presentaron curvatura en la superficie, lo que indica que hubo contracción del material y las muestras que contienen perlas de unicelel exhibieron pequeñas manchas blancas.

Las **Tablas 5.5, 5.6 y 5.7** señalan las variaciones aparentes en las muestras, ver **Figuras 5.28, 5.29 y 5.30**. A 150 horas de exposición se lavó la cámara UV y se cambió de lugar las lámparas para evitar enfocar sólo un punto de las muestras; está actividad se repite cada 400 horas y la cámara se calibró a 50000 horas. Se colocaron las muestras de nuevo en la cámara y se reestableció la temperatura de operación en 60° C para continuar.

Se observa un posible efecto de la luz ultravioleta que se presume puede degradar la resina en la superficie de las muestras en general. A medida que se acumulan horas de exposición la coloración de las muestras tiende a ser verdosa y volverse curvada en las muestras que contienen microesferas. Pero en las muestras que contienen perlas de unicelel no sólo exponen más las perlas de unicelel sino que estas se tornan amarillas en la cantidad máxima de horas expuestas, sin embargo no se ha determinado que tipo de degradación puede sufrir las perlas de unicelel pero estos resultados permiten descartar usar estos agregados en las composiciones futuras. En contraste las muestras de composito puro permanecen sin cambios significativos hasta las 1000 horas cuando el composito sin RB se ve opaco. Es decir, la pureza de los reactivos influye de manera muy importante en la resistencia al daño por radiación UV en el composito puro ya que las cadenas ordenadas del biopolímero, al abrirse, reciben las partículas del reforzante inorgánico y la resina RB aglomera ese composito preservándolo del tal daño.

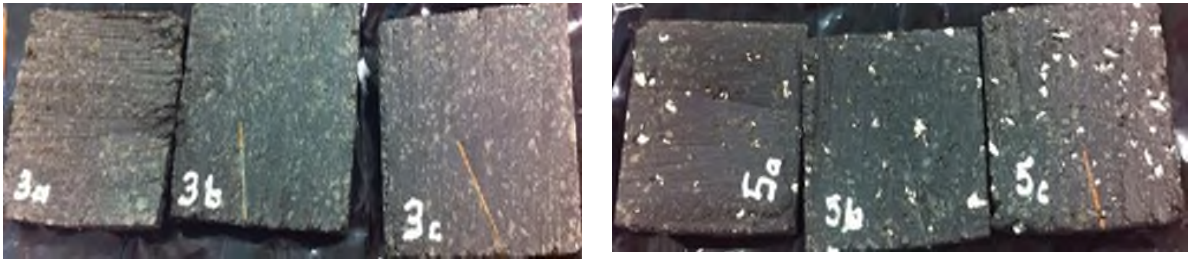


Figura 5.28. Muestras a 300 horas de exposición en cámara de intemperismo.



Figura 5.29. Muestras a 600 horas de exposición en la cámara de intemperismo.



Figura 5.30. Muestras a 1000 horas de exposición en cámara de intemperismo.

Tabla 5.5. Observaciones a 300 horas de exposición en cámara de intemperismo.

Muestra	Características
CAP	Presentaron deformaciones y tornaron a curverse
CAP1	Deformaciones, ya no estaban planos.
CAP2	b y c presentaron coloración verdosa
CAP3	3a presentaba una notoria deformación, un poco curvo.
CAPBU1	Se presentaron puntos blancos en la superficie
CAPBU2	Se encontraba con un poco de porosidad.
CP175/CP175R	Continúan en las mismas condiciones.

Tabla 5.6 Observaciones a 600 horas de exposición en cámara de intemperismo.

Muestra	Características
CAP	a y b tenían tono verdoso, el c presentaba una parte oxidada.
CAP1	Las tres se encontraban en las mismas condiciones
CAP2	Sólo a y b tenían por los costados la materia verde.
CAP3	b y c continuaban igual, sólo a adelgazó su grosor.
CAPBU1	b solamente presentó el tono verdoso.
CAPBU2	Escaso tono verdoso en a y b, costados.
CP175/CP175R	Continúan igual que en 300 horas

Tabla 5.7 Observaciones a 1000 horas de exposición en cámara de intemperismo.

Muestra	Características
CAP	Se han deformado un poco más y se han expandido.
CAP1	a), b) y c) siguen en las mismas condiciones.
CAP2	La presión del clip, hundió la parte en donde fue colocado.
CAP3	a) y b) son las que se han deformado.
CAPBU1	Persisten en las mismas condiciones.
CAPBU2	c) presenta más manchas amarillentas.
CP175/CP175R	CP175 se tornó opaca.

Las perlas de unicel son poliestireno expandido, material flexible de bajo peso molecular y baja resistencia térmica. El poliestireno tiene burbujas de aire en su interior, por lo que, el material se ablanda físicamente y el aire contenido se libera, además, debido a su baja densidad, pequeñas partículas migran hacia la superficie del material. Esto indica también que las perlas son un relleno no compatible con el composito y no queda integrado, lo cual era de esperarse pero se prefirió usarlo como agregado ya que se usa como agregado del concreto y siendo este composito aglomerado un material que busca sustituir al concreto era importante comprobar el efecto de este agregado.

El poliestireno tiene baja resistencia a la luz UV, degradando lentamente, adquiriendo una tonalidad amarilla y con el tiempo, las cadenas poliméricas se

degradarán, observando tonos más oscuros.

Las resinas acrílicas presentan alta resistencia a condiciones ambientales y a luz UV, por lo que, se utilizan comúnmente como sustitutos del vidrio en invernaderos. Estas resinas no forman bio-película fácilmente. Por lo que, la coloración verdosa indica la formación de bacterias que se adhieren a la superficie de la celulosa. La composición de la bio-película mayoritariamente es agua, además de un complejo de exopolisacáridos secretados por las propias células, que crecen en la superficie de la celulosa que no está cubierta de resina [24].

Es muy importante recordar que estos cubos fueron moldeados a compresión y que la resina se escurrió de la muestra por efecto de la presión aplicada, es decir, no quedó contenida la cantidad de RB nominal, en cambio la CP175R contiene nominalmente mayor concentración de RB, 150% respecto al composito, y fue moldeada a presión pero sin escurrir la RB, por tanto la RB es una resina de gran calidad pero se debe tener cuidado en el procedimiento de moldeo y en el tipo de agregados que se adicionan a la formulación para evitar incompatibilidad que facilite la segregación de fases en las piezas moldeadas.

5.5 Referencias

- [1] Bessler Karl E., Rodrigues Laécio C. The polymorphs of calcium carbonate an easy synthesis of aragonite. *Quím. Nova*, San Paulo vol.31 no.1, p.178-180, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000100032>
- [2] Silva Denyo and Debacher Nito A. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1053-1058, 2010.
- [3] Huang, L., Sun, Y., Wang, W., Yue, Q., & Yang, T. Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1446-1453, 2011.
- [4] Ensuncho, A. E., Robles, J. R. y Carriazo, J. G. Adsorción del colorante amarillo anaranjado en solución acuosa utilizando carbones activados obtenidos a partir de desechos agrícolas. *Rev. Soc. Quím. Perú*, vol.81, n.2, pp. 135-147. 2015.
- [5] Mohamad Haafiz M.K., Eichhorn S.J., Azman Hassana,, Jawaid M. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue *Carbohydrate Polymers* 93 (2013) 628– 634.
- [6] Proniewicz, L. M., Paluszkiewicz, C., Weselucha-Birczyńska, A., Majcherczyk, H., Barański, A., & Konieczna, A. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*, 596(1), 163-169, 2001.
- [7] Åkerholm, M., Hinterstoisser, B., & Salmén, L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate research*, 339(3), 569-578, (2004).

- [8] Kondo, T., & Sawatari, C. A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. *Polymer*, 37(3), 393-399, 1996.
- [9] Walker S., Straw H., Spectroscopy, Chapman and Hall, London, 1962.
- [10] Marechal Y., Chanzy H., The hydrogen bond network in lb cellulose as observed by infrared spectrometry. *Journal of Molecular Structure* 523, 183–196, 2000.
- [11] Proniewicz, L. M., Paluszkiewicz, C., Weselucha-Birczyńska, A., Majcherczyk, H., Barański, A., & Konieczna, A. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*, 596(1), 163-169, 2001.
- [12] Rahman M.A., Halfar J., Shinjo R. X-Ray Diffraction Is a Promising Tool to Characterize Coral Skeletons. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3, 120-125, 2013.
- [13] Poletto M., Ornaghi Júnior H.L. and Zattera A.J. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties.. *Materials*, 7, 6105-6119, 2014.
- [14] Rodríguez-Díaz J.M., Prieto García J.O., Bravo Sánchez L.R., Gurgel Carlos da Silva M., Lins da Silva V., Arteaga-Pérez L.E. Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. *Bioenerg. Res.* 8:1885–1895, 2015.
- [15] Yifan Si, Zhiguang Guo. Eco-friendly functionalized superhydrophobic recycled paper with enhanced flame-retardancy. *Journal of Colloid and Interface Science* 477, 74–82, 2016.
- [16] Rabelo S.N., Ferraz V.P., Oliveira L.S., and Franca A.S. FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted Transesterification. *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 6, No. 12, December 2015.

- [17] Lojewska J, Miskowiec P, Lojewski T, Pronienwicz LM. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*; 88:8, 2005.
- [18] <http://www.smie.org.mx/layout/eventos/2015/ponencia-mexico-cambio-para-siempre-desde-1985-norma-mexicana-nmx-c-404-onncce-2012-piezas-uso-estructural-leonardo-flores.pdf>
- [19] Martínez C., González Y., Vera E., Peña C. “Validation the galvanostatic pulse technique regarding to linear polarization resistance technique”. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada* Vol.1, núm. 13, 2009.
- [20] Sen Zeng, Zhixiang Cui, Zhangqiang Yang, Junhui Si, Qianting Wang, Xiaofeng Wang, Kaiping Peng, and Wenzhe Chen. J., Characterization of highly interconnected porous poly(lactic acid) and chitosan-coated poly(lactic acid) scaffold fabricated by vacuum-assisted resin transfer molding and particle leaching. *Mater Sci* 51:9958–9970, 2016.
- [21] Gómez García C., “Caracterización térmica y mecánica de polibutilentereftalato (pbt) reforzado con fibra de vidrio”. Tesis de doctorado, Universidad Politecnica de Cartagena, 2012.
- [22] Rosales, C., Contreras, V., Ichazo, M., Rosales, C., Perera, R., Matos, M., Sánchez, J. J Mina, J. Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (TPS) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique. *Rev. Nanoarcillas y su aplicación en polímeros*, Vol. 2, núm. 10(2) p. 27-28, 2012.
- [23] Li, I., Forsthoefel, K. M., Richardson, K. A., Obeng, Y. S., Easter, W. G., & Maury, A. Dynamic mechanical analysis (DMA) of CMP pad materials. In *MRS Proceedings* Vol. 613, pp. E7-3, 2000.
- [24] Uzcudun, I. L. Biofilms bacterianos. *Temas de actualidad SEM*, 37, 14-18, 2004.

6. CONCLUSIONES

En conclusión se puede decir que las muestras preparadas de materias primas puras o de desecho vaciadas en moldes cilíndricos y cúbicos se comportan como compositos ya que estos nuevos materiales presentan características diferentes a las de sus componentes individuales.

- CAP destaca con más de 100 kgf/cm² en la prueba de resistencia mecánica por compresión asociado a la mayor densidad presentada en estas muestras.
- Otro resultado que apoya la elección de CAP como el material más competitivo obtenido es la prueba de absorción de agua ya que demostró absorber sólo el 2% de su peso lo cual lo acerca mucho al desempeño del concreto.
- En cuanto a la capacidad de resistencia a la conductividad térmica que podemos relacionar con la capacidad de aislamiento térmico se puede decir que CAP y CP175R demostraron mejor desempeño.
- Respecto al envejecimiento acelerado se puede concluir que se debe optimizar el procedimiento de moldeado evitando escurrimiento de la resina pues las piezas con mayor resina contenida se degradaron menos por luz UV.
- El material de mejor desempeño contra corrosión de la varilla de acero es el CAM025. Sin embargo, se necesitan mediciones a largo plazo para afirmarlo.

En suma, se puede decir que los materiales con mejor desempeño de acuerdo a las exigencias de la industria de la construcción son CAP y CAM025.

7. ANEXO

7.1. Fundamento sobre el estudio electroquímico que se empleó en este trabajo.

En este trabajo se realizaron pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) que consisten en la aplicación de señal de potencial y el registro de su respuesta en corriente, o bien la aplicación de señales de corriente y el registro de la respuesta en potencial, cada una de ellas aporta información acerca de las condiciones de la interfase acero-composito celulosa-ceniza y con ello del grado de corrosión que se presente en la armadura de acuerdo al flujo de electrones como se observa en la **Figura 7.1**.

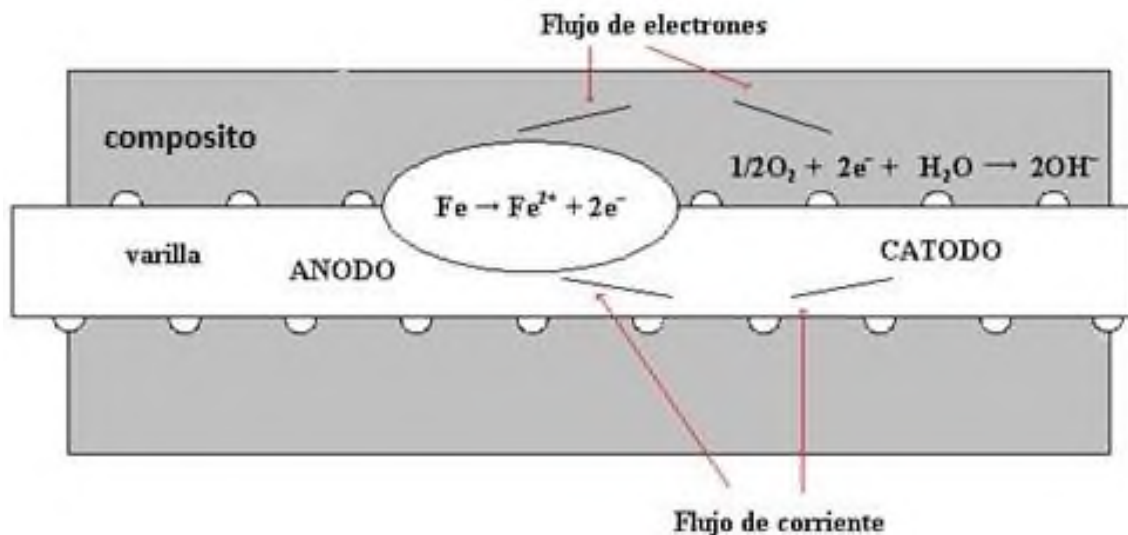


Figura 7.1. Proceso de corrosión en la interfase acero-composito [11].

7.2. Componentes de la celda electroquímica que se montó en este trabajo.

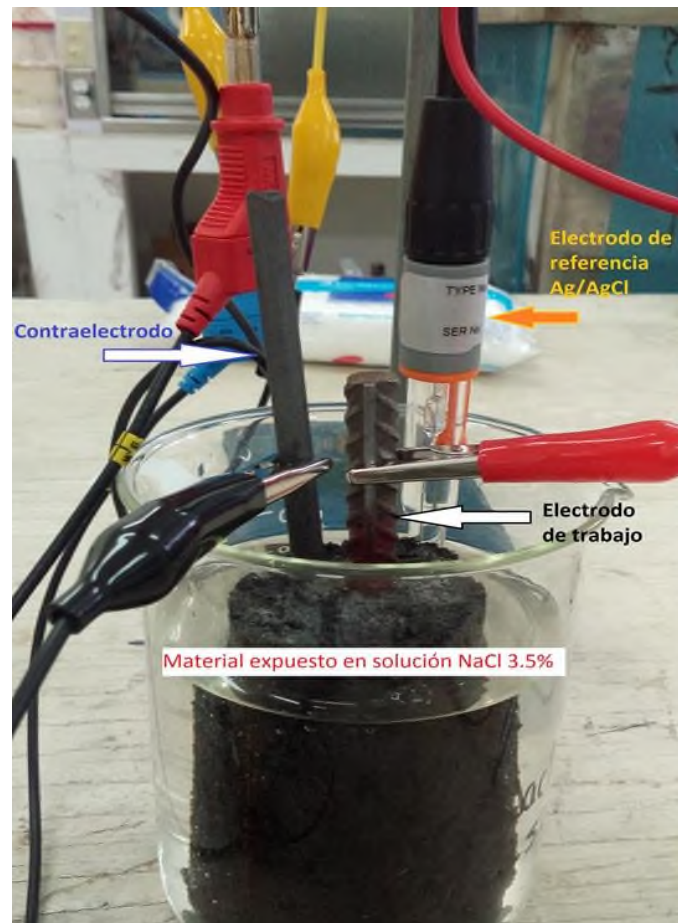


Figura 7.2. Celda electroquímica en este trabajo

Como puede apreciarse en la **Figura 7.2**, en una celda electroquímica son indispensables los siguientes elementos:

Electrodo de trabajo: electrodo que está siendo investigado.

Contraelectrodo (Electrodo auxiliar): permite el paso de corriente a través de la interfase que se investiga.

Electrodo de referencia: proporciona una referencia fija de potencial frente al potencial del electrodo de trabajo.

Fuente de potencial (potenciostato): aplica potenciales determinados al electrodo de trabajo: se deja pasar una cierta corriente a través del contraelectrodo para fijar la diferencia de potencial trabajo-referencia [2].

Una vez que el potenciostato haya procesado las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, y teniendo una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada, se procede a usar un circuito eléctrico equivalente para ajustar los datos.

7.3. Análisis de resultados de EIE.

Dos tipos de análisis pueden considerarse:

- Gráfico
- Ajuste de datos obtenidos mediante circuitos eléctricos equivalentes.

7.4. Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión. Cuando el análisis de los datos de EIE se realiza mediante un ajuste de datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidad de corrosión como de mecanismo de corrosión. Existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales [3].

7.5. Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIE es necesario considerar que, como se mencionó con anterioridad, suele existir un gran número configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma

precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de una celda electroquímica [3].

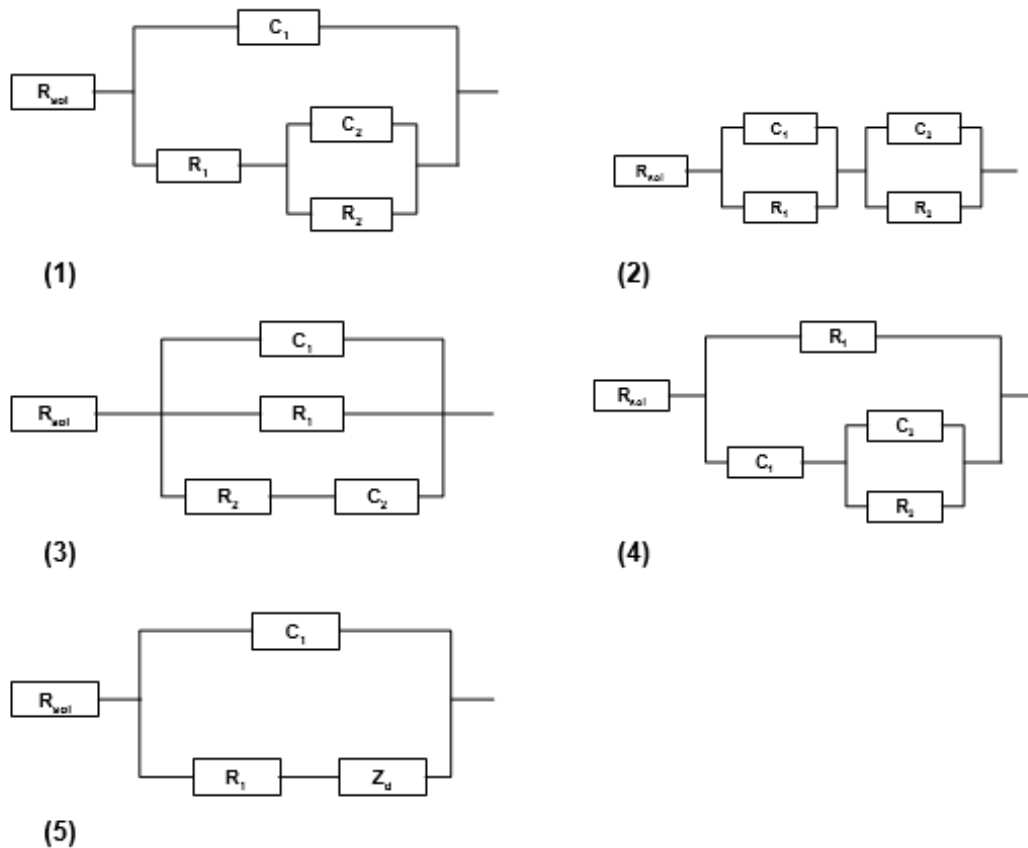


Figura 7.3. Ejemplos de circuitos eléctricos equivalentes para datos de EIE [3].

Los circuitos (1) y (2) de la **Figura 7.3** son configuraciones que han sido propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie, en los cuales un par de elementos RC es asociado al proceso de corrosión y otro al recubrimiento, en este caso para este material se usó el circuito (2).

En sistemas reales los datos de EIE, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se

ha podido explicar totalmente y suele ser asociado a fenómenos tales como: diseño de celda no adecuado, rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos. A fin de ajustar espectros de EIE con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase continua” (CPE, por sus siglas en inglés) [3]. La **Figura 7.4** muestra los datos de un espectro de EIE, en representación de Nyquist, obtenidos experimentalmente. En esta misma figura se muestran el ajuste de los datos a un circuito eléctrico equivalente serie paralelo.

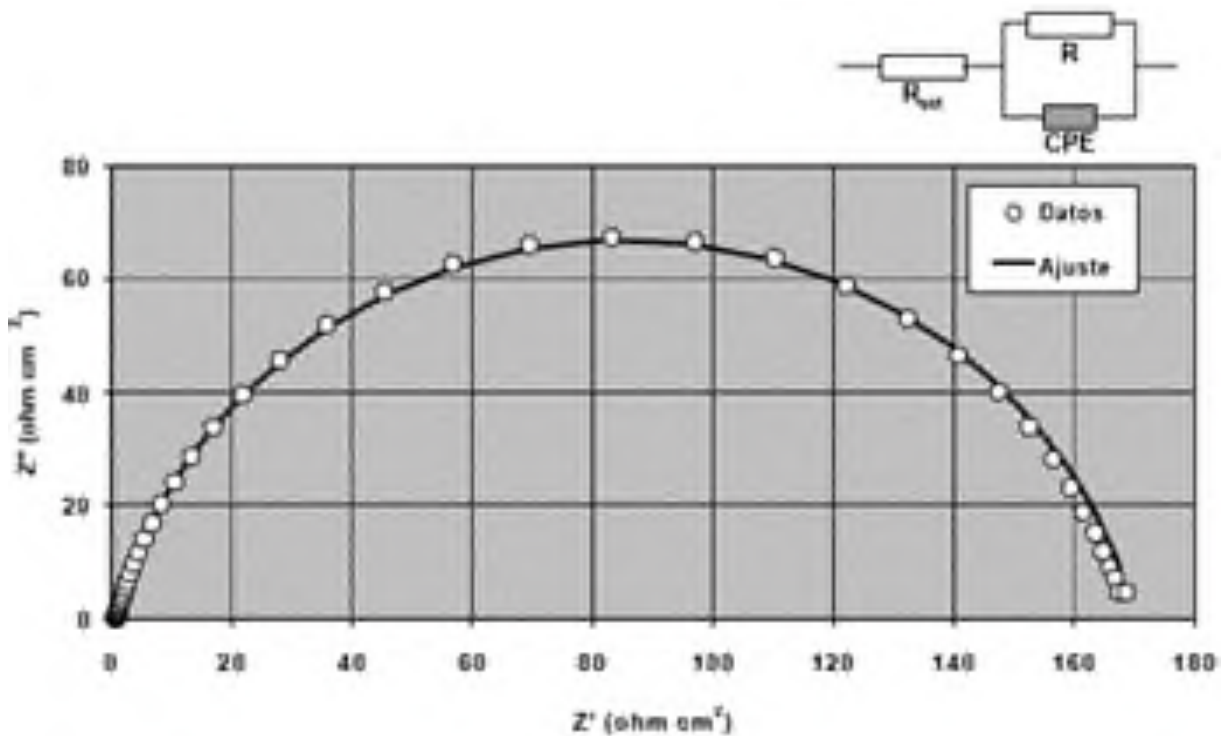


Figura 7.4. Circuito eléctrico equivalente de datos de EIE [3].

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se puede calcular como sigue [4]:

$$i_{corr} = 0.026/R_p$$

i_{corr} en ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

0.026 = Constante.

R_p = Resistencia a la polarización.

El objetivo de esta prueba es determinar la velocidad a la cual la estructura pierde sección, como consecuencia de la corrosión. **La Tabla 7.1** muestra los criterios de evaluación de la velocidad de corrosión [5]:

Tabla 7.1.- Criterio de la densidad de corriente de corrosión del acero.	
i_{corr} en $\mu A/cm^2$.	Condición del acero de refuerzo.
Mayor de 1	Corrosión Alta
De 0.5 a 1	Corrosión Moderada
De 0.1 a 0.5	Corrosión Baja
Menor de 0.1	Corrosión Despreciable

Referencia

- [1] Chávez Ulloa, E. “Análisis del proceso de corrosión del concreto reforzado elaborado con agregados calizos expuesto en un medio natural y cámara de carbonatación acelerada” Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químico Biológico, UAC. (2010).
- [2] Vásquez Zacarías, L. “Estudio electroquímico de la corrosión del acero embebido en concreto adicionado con composito sustituto de cemento” Tesis de Licenciatura. Instituto de química aplicada, UNPA Tuxtepec, 2014.
- [3] Mendoza Flores, J., Duran Romero, R. y Llongueras Genescá, J. “Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en corrosión” Facultad de Química, UNAM.
- [4] Martínez C., González Y., Vera E., “Validation the galvanostatic pulse technique regarding to linear polarization resistance technique”. ISSN: 1692-7257 – Volumen 1- Número 13 - Enero 2009.
- [5] Hansson, I. L. and Hansson, C. M. “Electrical resistivity measurements of Portland cement based materials”. Cement and Concrete Research. Vol. 13, pp. 675-683, 1983.