

Nota Técnica:
Materiales compuestos de cáscaras de maní y cemento. Influencia de
diferentes tratamientos químicos sobre las propiedades mecánicas

*Technical Note:
Effect of chemical treatments on the mechanical properties of peanut
shell and cement blends*

M. Gatani^(*), R. Argüello^(*), S. Sesín^(*)

Recepción/Received: 22-II-08
Aceptación/Accepted: 27-VI-08
Publicado online/Online publishing: 1-VI-10

RESUMEN

La abundante disponibilidad de residuos de la agroindustria local (Córdoba, Argentina), ha promovido el desarrollo de nuevos materiales para la construcción. Este trabajo de investigación se desarrolla a partir de la utilización de cáscara de maní como agregado en mezclas de cemento a fin de conocer las propiedades obtenidas en relación al tratamiento de dicho agregado, para la producción de materiales de construcción.

Los ensayos demostraron mejoras en las propiedades mecánicas de las probetas realizadas con cemento y cáscaras previamente tratadas con cal viva (CaO), también en aquéllas aditivadas con silicato de sodio y sulfato de aluminio.

Si bien los materiales resultantes no tienen las propiedades mecánicas de los morteros y hormigones tradicionales, parecen interesantes para ser aplicadas en componentes de construcción livianos y de uso no portante.

Palabras clave: materiales con cáscaras de maní, uso de residuos agroindustriales, materiales compuestos de cáscaras de maní y cemento, material de bajo costo, propiedades mecánicas.

SUMMARY

An abundance of agri-food waste in the area around Córdoba, Argentina, has driven the development of new construction materials. This study explored the applicability of peanut shells as additions in cement blends and the suitability of the properties of the resulting mixes for use in construction materials.

The mechanical properties of the specimens were observed to improve when the shells were previously treated with quicklime (CaO) or when sodium silicate and aluminium sulfate were added to the blend.

While the resulting materials did not exhibit the same mechanical properties as traditional mortars and concretes, they do appear to be apt for use in lightweight and non-bearing structures.

Keywords: materials containing peanut shells, use of agri-food waste, peanut shell and cement materials, low-cost materials, mechanical properties.

^(*) Centro Experimental de Vivienda Económica (CEVE)–Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET). Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT). Agencia Córdoba Ciencia (ACC) (Córdoba, Argentina).

Persona de contacto/Corresponding author: marianagatani@ceve.org.ar

1. INTRODUCCIÓN

Existe una cantidad importante de residuos que origina la industria que podrían ser reutilizados. Por la escala de producción, y la capacidad de consumir materiales, el sector de la construcción es una alternativa válida para dar destino a residuos que mayoritariamente no tienen una disposición final sustentable. Ejemplos son los residuos de demolición, residuos plásticos (PET, polietileno, polipropileno o sus mezclas), neumáticos fuera de uso, entre otros. Los residuos de la agroindustria, por su ubicación, tienen escasa aplicación. Existe un mercado limitado para el empleo de cáscaras de maní como alimento de ganado, camadas de aves de corral y relleno de briquetas. Como usos adicionales, tenemos: camadas para mascotas, medio de cultivo de hongos, vehículo de pesticidas y fertilizantes, absorbentes de aceites derramados y carbón activado (1).

En la provincia de Córdoba (Argentina) se cultiva el 95% de la producción nacional de maní, estimada en 700.000 t/año (2). La tercera parte de esta cantidad corresponde a la cáscara o caja, que es separada en las plantas seleccionadoras y procesadoras de maní. La disposición corriente de las cáscaras de maní es la incineración o la utilización como combustible de calderas.

Semejante volumen de cáscaras de maní a eliminar tiene un alto impacto ambiental. Debido a que en ocasiones, las cáscaras son sometidas a quema a cielo abierto, se producen grandes cantidades de CO₂ y micro partículas en suspensión (humos). Otra consecuencia es la inutilización del suelo y degradación del área destinada a la quema¹.

Además, hay un impacto económico importante, debido a los costos de transporte, acopio, y los específicos, debidos a la incineración (3).

De manera que la disponibilidad de cáscaras de maní es, en la provincia de Córdoba, abundante, concentrada y sin valor de mercado, y constituye un potencial recurso para ser utilizado en materiales de construcción.

En Brasil, las fibras de coco y sisal constituyen verdaderas "canteras" o fuentes de recursos que son estudiadas para su aplicación como reemplazo de las fibras de asbestos en la producción de paneles de techo (4-7). El uso de fibras vegetales en nuevos materiales de construcción ha sido estudiado como refuerzo en

porcentajes de 2-3% en masa en matrices cementicias (6). Las características de estos materiales nuevos vienen dadas por el menor peso específico, y también por valores satisfactorios de resistencia a tracción e impacto, mayor control de fisuración, y mejor comportamiento dúctil a la rotura. Por otro lado, algunos aspectos de desempeño de estas fibras tienden a ser insatisfactorios en comparación con las fibras sintéticas, tales como reducida adherencia con la base cementicia y baja durabilidad en presencia de un medio alcalino y humedad (7).

Existen tratamientos químicos, de naturaleza ácida o alcalina, de los agregados vegetales para mejorar su compatibilidad con el cemento. También, tratamientos térmicos del tipo pirolisis.

Es conocido que los tratamientos alcalinos provocan alteraciones estructurales en los principales componentes botánicos de los agregados vegetales (extractivos solubles, celulosa, hemicelulosa, lignina). Todos ellos son susceptibles de sufrir reacciones de rotura en su estructura química. La magnitud de estas alteraciones depende de la naturaleza del álcali utilizado, y los tiempos y temperaturas a los que es sometido el sustrato (8).

Los efectos de los tratamientos ácidos sobre las fibras vegetales (9) varían con la naturaleza y concentración del ácido, y de la temperatura. En este trabajo, no se efectúan tratamientos ácidos para modificar la estructura química de los componentes de las cáscaras. Que, en el caso de utilizar compuestos azufrados, se podría presumir la presencia de lignosulfonatos como subproducto de las reacciones químicas

Los tratamientos térmicos de pirolisis conducen a la degradación parcial de las hemicelulosas, celulosa y lignina, en ese orden, dependiendo de las temperaturas y de los tiempos de reacción (10).

En este trabajo se presentan algunas de las posibilidades del desarrollo de nuevos materiales de construcción en base a cemento y cáscara de maní en relación de 1: 6 v/v. El artículo se compone de 5 partes. Después de la introducción, en el segundo apartado, se caracterizan los materiales utilizados: el tipo de cemento y composición química de las cáscaras, así como los tipos de tratamientos empleados y/o aditivaciones formuladas. En la parte experimental, se describen los métodos y procedimientos empleados para la caracterización óptica de las cáscaras, ensayo de tracción directa, compresión simple y determinación de densidad. En la cuarta parte se presentan los resultados obtenidos, antes de la discusión de los mismos. Finalmente, se enumeran las conclusiones.

¹ Una de las empresas procesadoras y seleccionadoras de maní consultadas estimó una superficie de campo entre 1 Ha y 2 Ha destinada para la quema permanente del residuo cáscaras de maní.

2. MATERIALES

2.1. Aglomerante

El aglomerante utilizado es cemento Portland con Filler calcáreo CPF 40, marca MINETTI (11). La composición química del cemento de referencia se describe en la Tabla 1.

Tabla 1
Composición química del cemento.

Compuesto	Proporción (% masa) Mínimo-máximo
CaO	58-66
SiO ₂	18-26
Al ₂ O ₃	4-12
Fe ₂ O ₃ + FeO	1-6
MgO	1-3
SO ₃	0.5-.5
K ₂ O + Na ₂ O	≤1

El cemento fillerizado es el producto que se obtiene de la molienda de clinker Portland y material calcáreo, con la adición de pequeñas cantidades de yeso (SO₄Ca.2H₂O) como regulador del fraguado. El contenido de material

calcáreo, está limitado a 20% (12). Sus características son descritas según el protocolo de análisis físicos, químicos y mecánicos del cemento Portland con Filler calcáreo Minetti CPF40 origen Planta CD Sur (Malagueño) Tablas 2, 3 y 4 (13).

2.2. Agregado: cáscaras de maní

Las cáscaras de maní empleadas presentan una composición variada. Éstas llegan desde las plantas de acopio, selección y procesamiento del grano. Es destacable la presencia de humus o tierra vegetal, e insectos que son incorporados durante el momento de la cosecha y/o transporte del maní. Del total de la cosecha de maní, se estima su composición porcentual en la Tabla 5.

En términos generales, la composición química de un agregado vegetal depende de la variedad, la región y el clima donde se cultiva (1). Existen variedades de maní, lo que influye en la diversidad y cantidad porcentual de algunos de los componentes químicos de la cáscara.

Cabe destacar que, los compuestos químicos que se mencionan en el análisis están en función de la metodología analítica aplicada, y de los objetivos de la investigación.

Tabla 2
Protocolo de análisis químicos.

Análisis químicos	Unidad	Valor medio	Requisitos IRAM 50 000
Pérdida por calcinación (IRAM 1504)	%	5,60	≤12,00
Residuo insoluble (IRAM 1504)	%	2,59	≤ 5,00
Trióxido de azufre (SO ₃) (IRAM 1504)	%	2,70	≤ 3,50
Óxido de magnesio (MgO) (IRAM 1504)	%	3,26	≤ 6,00

Tabla 3
Protocolo de ensayos físicos.

Ensayos físicos	Unidad	Valor medio	Requisitos IRAM 50 000
Retenido tamiz 75μ (IRAM 1621)	%	4,27	≤ 15,00
Superficie específica Blaine (IRAM 1623)	m ² /kg	355	≥ 250
Expansión en autoclave (IRAM 1620)	%	0,16	≤ 1,00
Tiempo de fraguado Inicial (IRAM 1619) Final	minutos horas	146 05:02	≥ 45 ≤ 10

Tabla 4
Protocolo de ensayos mecánicos.

Ensayos mecánicos	Unidad	Valor medio	Requisitos IRAM 50 000
Resistencia a la compresión 2 días (IRAM 1622) 28 días	MPa MPa	21,71 41,83	≥ 10 ≥ 40 y ≤ 60

Tabla 5
Composición del maní recolectado.

Composición	Porcentajes
Tierra	hasta 2%
Tallo	hasta 1%
Grano	hasta 75%
Cáscara	hasta 25%

Autores como Woodroof (1) y Yeboah *et al.* (14) han descrito la composición química de la cáscara de maní. La cáscara está formada aproximadamente por 95% de materia orgánica y 5% de minerales presentes en las cenizas (generalmente Si, Ca, Mg, K, Al, P, S, Cl). La bibliografía muestra que la composición química de la cáscara de maní está formada principalmente por celulosa, lignina y hemicelulosa (8). Contiene además otros polisacáridos, lípidos, proteínas, minerales, azúcares libres, resinas (Tabla 6).

Tabla 6
Composición química de la cáscara de maní.

Contenido	Cantidad %
Humedad	8-10%
Proteína cruda	6-11%
Grasa	1-2%
Celulosa	35-45%
Hemicelulosa	23-30%
Lignina	27-33%
Ceniza	2-4%
Extractivos	14%

Se determina además el peso específico de las cáscaras, a fin de caracterizar la granulometría de las partículas. En el tipo de agregado utilizado en este trabajo, las cáscaras de maní empleadas poseen un Pe del orden de 120 kg/m³.

2.3. Preparación de las mezclas

a) Relación aglomerante-agregado

Para la realización de las probetas se utilizó la relación constante 1:6 v/v cemento-cáscaras de maní. Medida en

peso, esta relación no es constante, ya que los tratamientos previos realizados en las cáscaras, particularmente la adición de cal, modifican el Pe del agregado al momento de la dosificación. No obstante, medidas las cáscaras en estado natural, la relación cáscaras-cemento es de 0,76 (g/g).

b) Tratamientos y/o aditivos

Los tratamientos fueron realizados según los siguientes criterios: lavado, recubrimiento con cal viva (óxido de calcio) o aditivación química. Seis diferentes tratamientos de cáscaras de maní fueron ensayadas a fin de conocer el comportamiento mecánico de las mezclas de cemento-cáscaras: cáscara de maní natural, cáscara de maní lavada con agua pura, cáscara de maní pretratada con cal viva (óxido de calcio), cáscara de maní aditivada con silicato de sodio, cáscara de maní aditivada con silicato de sodio + sulfato de aluminio, y cáscara de maní aditivada con sulfato de aluminio (Tabla 7).

- Condición 1: cáscara de maní natural.
- Condición 2: cáscara de maní natural lavada con agua. Se sumergió la cáscara de maní en agua pura, en cantidad necesaria hasta que el agua la cubriera totalmente y se mantuvo por 1/2 hora. Posteriormente se eliminó el agua dejando escurrir el sobrante. Esta operación se repite dos veces más. Se deja secar al exterior, durante 96 h a temperatura ambiente de 22 °C.
- Condición 3: cáscara de maní pretratada con cal. Se humedece la cáscara con agua hasta saturarla. Por cada kg de cáscara se utiliza 1,4 l de agua. Posteriormente se impregna la cáscara humedecida con 0,75 kg de cal viva molida (OCa). Se dejó en envase herméticamente cerrado durante 48 h, para que la cal se apague con la humedad de la cáscara y no del ambiente.
- Condición 4: incorporación de silicato de sodio al 2,5% P/V en el agua de amasado
- Condición 5: incorporación de silicato de sodio al 2,5% P/V y sulfato de aluminio al 2,5% P/V en el agua de amasado. Se trabajó con dos sales solubles

Tabla 7
Dosificaciones utilizadas de morteros con cáscaras de maní enteras.

Serie de probetas	Cáscara de maní		Cemento		Agua (l)	Aditivo
	V (dm ³)	P (kg)	V (dm ³)	P (kg)		
1	30	4,50	5	5,90	10	No contiene
2	30	4,50	5	5,90	8,60	No contiene
3	30	9,19	5	5,90	5,4	Cal viva: 3,36 kg relación v/p 12%
4	30	4,50	5	5,90	8	Silicato de Na al 2,5% (6.370 cm ³)
5	30	4,50	5	5,90	8	Silicato de Na (160 g) y (SO) ₃ Al ₂ (160 g)
6	30	4,50	5	5,90	10,5	Sulfato de Al al 2,5%: 160 g

que, al ser puestas en contacto unas con otras, se produce la precipitación de silicato insoluble. Para lograr la impregnación con silicatos insolubles, se procedió experimentalmente en dos etapas. La primera impregnación se realizó utilizando silicato de sodio al 2,5% P/V, agregado a la cáscara del maní hasta lograr que el material absorba toda la solución. Posteriormente, se agregó una solución de sulfato de Al al 2,5% P/V para que reaccione con el silicato anteriormente agregado.

- Condición 6: incorporación de sulfato de aluminio al 2,5% P/V en el agua de amasado.

c) Relación agua-cemento (W)

La relación agua/cemento fue una variable que se modificó según el tipo de tratamiento de las cáscaras de maní y/o aditivo empleado en las mezclas. El criterio utilizado fue de carácter experimental. No fue una relación prefijada, sino que se determinó según las condiciones de absorción de los agregados. Cáscaras de maní pretratadas fueron menos absorbentes de agua que las cáscaras en estado natural. Para las mezclas de cemento y cáscaras enteras, la relación agua/cemento varió entre 1 y 1,44.

d) Preparación de las probetas

Se moldearon 4 probetas cilíndricas de 100 mm de diámetro y 200 mm de altura (785 cm³) por cada mezcla propuesta, para la realización del ensayo de tracción. Se moldearon 5 probetas más de la misma medida, de las cuales se analizaron 4 muestras a la edad de 28 días para ensayos de resistencia a compresión, y la probeta restante se utilizó para determinación de densidad y absorción de agua.

La mezcla se realizó de forma manual, y las probetas fueron moldeadas por compactación manual. Se curaron durante 28 días en cámara con condiciones de atmósfera controlada, a una temperatura estimada en 20 °C.

3. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1. Caracterización óptica del agregado

La descripción morfológica de la cáscara de maní fue realizada con la técnica de observación a través de una lupa trinocular Arcano y las imágenes fueron registradas con una cámara fotográfica digital Moticam 1000 (1,6 MPixel). Las muestras fueron observadas con luz visible normal no polarizada. La observación e imágenes fueron tomadas en el Centro de Investigación de Materiales y Metrología (CIMM) de Córdoba (Argentina).

3.2. Ensayos mecánicos

3.2.1. Ensayo de resistencia a tracción directa

A fin de estudiar la compatibilidad cemento-cáscara se ensayaron las probetas, para determinar la resistencia a tracción directa. De esta manera se estimó establecer valores que midan la cohesión del ligante con el agregado de cáscara de maní.

No existe una norma específica que describa este procedimiento, pero por el tipo de material se adoptó una forma de vincular elementos a las muestras que permitieran aplicar una fuerza de tracción directa y lograr una rotura para determinar la resistencia de ese material. Se tomó como referencia la Norma IRAM 1622 (15).

Los métodos especificados en las diferentes normas existentes para otros materiales pueden diferir entre sí en la manera de preparar las muestras para aplicar la fuerza pero el principio físico es el mismo en todos los casos.

$$T = P / A$$

T: Resistencia a la tracción

P: Carga Máxima de rotura a tracción

A: Sección de la muestra ensayada

El método consiste en la elaboración de probetas cilíndricas de 100 mm de diámetro y 200 mm de altura, según las dosificaciones descritas, y luego curadas durante 28 días. Posteriormente se realiza el encabezado cementicio con cemento-arena 1:2 en ambos extremos, a fin de fijar un inserto metálico de Ø 4,2 mm, desde donde se coloca la mordaza de la prensa.

Las probetas se ensayaron con prensa universal modelo Ibertest UIB-60, con mordazas de tracción de carga controlada (la carga en el tiempo se aplica constante). Las probetas se ensayaron a tracción directa, hasta la rotura de las mismas.

Todas las muestras fueron ensayadas con más de 28 días de edad. Se ensayaron 6 series de 4 probetas cada una. Cada serie se corresponde con la dosificación y aditivos descritos.

3.2.2. Ensayo de compresión simple

La Norma de referencia fue IRAM 1546 (16). El tipo de material a ensayar impidió ajustarse a las condiciones del encabezado (mortero de azufre a 130 °C), debido a que en estas condiciones el material se alteraba o se rompían las cabezas. Estas últimas se realizan para lograr una buena distribución de la carga a través de una placa de poliestireno, que al deformarse más que la muestra permitía rellenar las irregularidades de éstas; y luego calcular según:

$$T = P / A$$

T: Resistencia a la compresión

P: Carga Máxima de rotura a compresión

A: Sección de la muestra ensayada

El ensayo consiste en someter probetas de 100 mm de diámetro x 200 mm de altura. Las probetas se ensayaron encabezadas con mortero cementicio 1:2 (cemento-arena) en los primeros 2 cm de altura de la probeta de cada lado. Además se añadió una placa de poliestireno expandido de 20 mm de espesor a fin de asegurar el reparto homogéneo de las cargas.

El objeto de este ensayo fue medir la capacidad de resistencia mecánica comparada de las diferentes probetas. Se ensayaron 4 probetas por cada aditivación, a la edad de 28 días. Cabe destacar, que no se realizaron ensayos de resistencia a los 7 días debido al retardo en el tiempo de fraguado del cemento en las mezclas con agregados cáscaras sin aditivos, cuya resistencia era muy escasa.

Las probetas fueron ensayadas con una prensa Ibertest UIB-60 con 600 kg de capacidad máxima. La escala utilizada fue de 1/10.

3.2.3. Ensayo de densidad

El tipo de material impidió el secado en estufa a 100 °C como se especifica en la Normas de bloques, ladrillos u hormigón. Por lo tanto se adoptó como peso seco el obtenido después de un tiempo determinado de 45 días las muestras al aire en ambiente natural.

Para la medición del volumen la mayoría de los procedimientos existentes para bloques, ladrillo, hormigón, áridos, etc., utilizan el principio de Arquímedes. Pero este material flota por su baja densidad (<1), por lo tanto se determinó el volumen de la muestra a través de geometría. El cálculo de la densidad se realizó aplicando el principio físico básico:

$$D = P / V$$

D: densidad

P: peso

V: volumen

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de las cáscaras de maní

La "caja" del maní tiene un tamaño aproximado de 30 a 50 mm en función de la variedad y la cantidad de granos que aloje (Figura 1).



Figura 1. Aspecto de las cáscaras de maní a granel.

La superficie externa de la cáscara natural de maní es rugosa, con estructura de celdas. Está multifacetada como si fueran "casquetes". La textura superficial externa se parece a una superficie vitrificada, muy delgada y frágil, que se desprende con facilidad (Figura 2). Por debajo de ella existe una red, a modo de armadura o malla, que constituye el soporte de la primera capa. Se trata de una red interna fibrilar o de refuerzo, conformada por una malla hiperbólica con estructura ramificada, que le aporta rigidez estructural a la caja. Esta estructura de fibras está adherida a la capa interna, sobre la que deja surcos impresos. La última capa, la interna, es de aspecto más poroso, y de composición más compacta que la capa externa.



Figura 2. Aspecto de la superficie externa (20 X).

La cáscara de maní es muy liviana. La geometría cóncava de la misma permite el alojamiento de importante cantidad de aire en su interior, resultando de bajo peso específico.

4.2. Ensayo de resistencia a tracción simple

Con la finalidad de medir las propiedades cohesivas de la matriz cemento-cáscara, se realizó el ensayo de tracción. Se sometieron las probetas a una fuerza de separación de las partículas, asumiendo que una probeta de cáscaras de maní o de cualquier otra partícula sin ligante, podría llegar a ofrecer alguna resistencia a compresión, pero ninguna resistencia a tracción. Esta relación mediría la fuerza de cohesión entre partículas por efecto del aglutinante empleado, y de su capacidad de cohesión, Figuras 3 y 4.

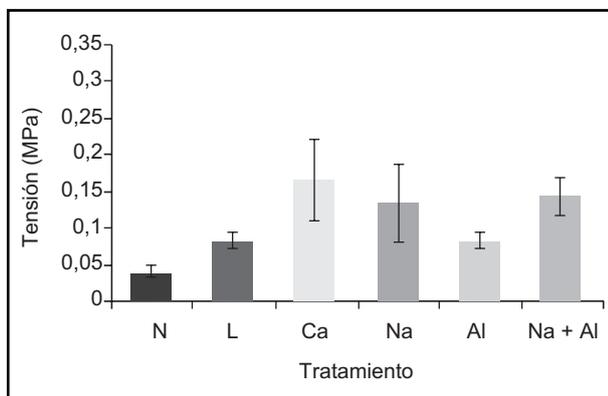


Figura 3. Resistencia a tracción directa (MPa).

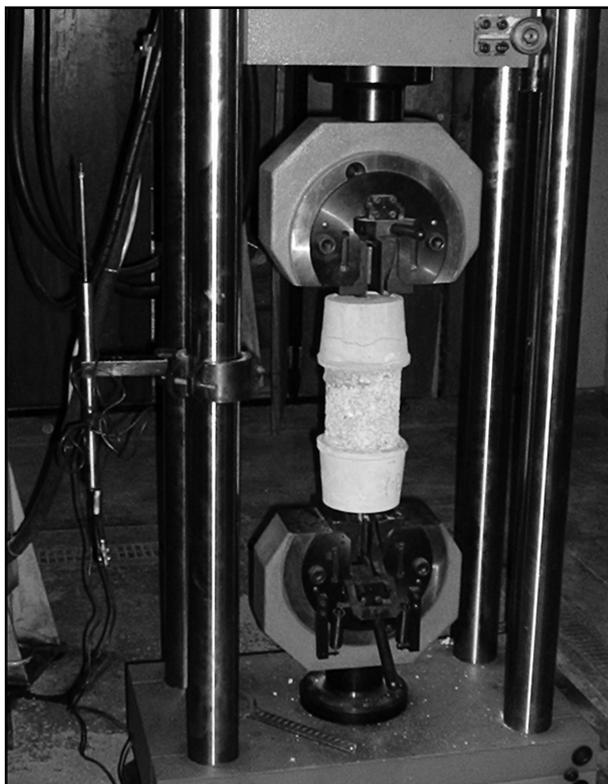


Figura 4. Mordaza de la prensa Ibertest.

De los resultados obtenidos se desprende que es posible establecer tres grupos de comportamiento a tracción:

El primer grupo está conformado por las probetas elaboradas con cáscaras de maní y cemento sin aditivos ni tratamiento previo. En esta condición se cuenta el uso de agregado de cáscaras en estado natural. Los valores de resistencia a tracción resultantes fueron los más bajos: entre 0,45 kg/cm² y 0,32 kg/cm². La medición de esta condición de las mezclas constituye el punto de partida que se propone mejorar.

El segundo grupo de comportamiento está conformado por las probetas elaboradas con cáscaras lavadas con agua previamente y aquellas donde el agregado de sulfato de aluminio actúa como aditivo. El lavado de las cáscaras permite la eliminación de materia orgánica adherida en las cáscaras, tal como polvillo, tierra u otros, que, como es conocido, inhibe la reacción cementicia. El lavado, además, permite la extracción de elementos solubles de las cáscaras. En estas fórmulas el incremento de la resistencia a tracción aumento en 100%, respecto del estado inicial.

El tercer grupo está conformado por las mezclas que mostraron mejor comportamiento a tracción. Son aquellas donde el agregado cáscaras de maní fue previamente tratado con cal viva, y las probetas donde las mezclas de cáscaras y cemento se aditaron con silicato de sodio y la doble aditivación de silicato de sodio y sulfato de aluminio. Estas probetas mostraron una mejora de hasta 100% respecto del comportamiento a tracción del segundo grupo.

4.3. Ensayo de compresión

La medición de las propiedades de tracción no indicaba las propiedades del material en su puesta en servicio. Por tal motivo se realizó el ensayo de compresión simple en probetas cilíndricas iguales (Figuras 5 y 6).

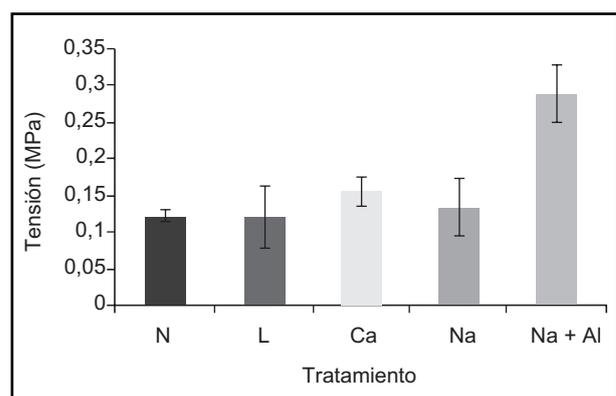


Figura 5. Resistencia a compresión (MPa).



Figura 6. Prensa Ibertest.

Los resultados del ensayo a compresión demostraron una mejora en las probetas aditivadas con silicato de sodio y sulfato de aluminio, casi doblando la resistencia de su inmediata anterior, la fórmula que incorporaba el tratamiento con cal. Por detrás le siguen las probetas con silicato de sodio. Las probetas realizadas con cáscaras lavadas mostraron un comportamiento casi similar al de las probetas elaboradas con cáscaras en estado natural, aunque con un mayor coeficiente de variación.

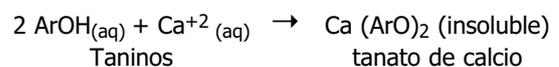
4.4. Efectos de la incorporación de aditivos químicos en el compuesto cemento-cáscaras de maní

Para comparar los efectos de las cáscaras con tratamiento y sin tratamiento se ensayaron probetas en similares condiciones con agregados del mismo origen. Según la bibliografía, el fraguado de compuestos vegetales y cemento se demora con respecto a las mezclas de cemento y agua, y esto ocurre probablemente debido a la presencia de algunos azúcares solubles en agua (17) (18). La presencia de hemicelulosas tiene un efecto de detrimento en el fraguado, retardo en el tiempo de fraguado y pérdida de resistencia, debido a su solubilidad parcial en agua. Además, se reconoce el efecto retardador en el fraguado cementicio de la presencia de lignina (10).

El lavado de las cáscaras, como tratamiento previo de las mismas, permite la eliminación de suelo vegetal adherido a la superficie externa de las cáscaras. Además, el contenido soluble de las cáscaras de maní es extraído. De esta manera, se elimina la acción de algunos azúcares solubles en agua como retardadores de fraguado. La solubilidad parcial en agua de las hemicelulosas se reduce también por efecto del lavado (10).

Frente a la consideración de que los extractivos solubles, entre ellos los taninos (19) actúan negativamente en el

proceso de fraguado cementicio, se buscó insolubilizar y ocluir a los mismos dentro de la matriz lignocelulósica. Como metodología se propuso la fijación de los taninos interferentes a través de la formación de un derivado insoluble de taninos (polifenoles). Uno de los procedimientos de tratamiento de los agregados vegetales para su posterior incorporación a pastas cementicias más divulgado, es aquél que consiste en inmersión de los agregados bióticos en una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 10% P/V (20). La reacción química entre los polifenoles de naturaleza ácida frente a la cal agregada (según probetas ensayadas en serie 4), formaría un derivado cálcico insoluble que no migraría, y, en consecuencia, permitiría la actuación del cemento. Esquema general:



Es importante destacar además que, después del tratamiento con cal, las hemicelulosas se fueron y queda principalmente celulosa, y, sobre todo, la parte cristalina de la misma (8).

Es probable que exista un efecto puzolánico debido a la presencia de silicatos naturales y/o la adición de silicato de sodio en los compuestos cáscaras-cemento. Las puzolanas son adiciones activas al cemento Portland ordinario y forman los llamados "cementos mezclados" o en combinación para formar los llamados aglomerantes de cal-puzolana. Son conocidos los estudios realizados con cenizas de paja de caña y cenizas de bagazo de caña y su actividad puzolánica debido al contenido de sílice en este material (20).

La presencia de silicatos naturales en la cáscara de maní y su posterior reacción con los iones calcio provenientes del cemento o de la cal añadida, podría resultar con un efecto puzolánico aunque poco significativo, debido a la escasa cantidad de sílice en las cáscaras. En tanto, en el caso de haber sido tratada previamente la cáscara con silicato de sodio, según probetas 5 y 6, con los iones calcio provenientes del cemento, sería de esperar un probable efecto puzolánico en estos sistemas descritos.

La evaluación de la actividad puzolánica de un material ha motivado el desarrollo de numerosos métodos. La "puzolanidad" es un término muy complejo debido a la existencia de diferentes mecanismos de la interacción puzolana-CH y a una variación considerable en la naturaleza de los materiales que muestran esta propiedad. (2). La reacción cal (o cemento)-puzolana es objeto de estudio por investigadores y especialistas en la materia, a través del estudio de la cinética de reacción puzolánica, aspecto que no es profundizado en el presente trabajo.

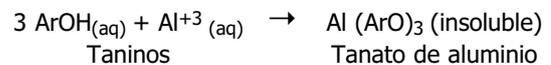
La otra propuesta formulada para mejorar el fraguado en el sistema cemento-cáscaras es la formación de sales insolubles en el interior de la matriz lignocelulósica. El efecto de la presencia de la sal insoluble es mejorar la compatibilidad de fragüe en el sistema cemento-cáscara, promoviendo un mejor anclaje entre ellos.

Para ello se impregnó en una primera etapa la cáscara de maní con una solución al 2,5% P/V de silicato de sodio, y posteriormente se le agregó una solución de sulfato de aluminio al 2,5 % P/V; los cuales reaccionan formando un precipitado insoluble de silico aluminato de sodio, dentro de la estructura porosa de la cáscara. Este compuesto es un sólido amorfo de composición estequiométrica variable. Como la mayor parte de los silicatos, es conocido que en el tetraedro original de los silicatos, algunos de Si⁴⁺ son reemplazados por iones aluminio. Esto genera una nueva red tridimensional en la cual las cargas formadas son contrabalanceadas por la presencia de iones sodio.

Cuando se impregna la cáscara de maní solamente con silicato de sodio al 2,5% P/V, y posteriormente es mezclada con cemento, ocurre un fenómeno similar. Con la diferencia de que la insolubilización de los silicatos en este caso no se realiza por la intervención de los iones polivalentes aluminio, sino principalmente por la presencia de iones polivalentes calcio, que se encuentren en

disponibilidad en el agua cementicia, formando un precipitado insoluble dentro de la matriz lignocelulósica.

La incorporación de Al³⁺, al ser un ion metálico polivalente, forma una sal insoluble con los taninos presentes en la cáscara, que son de naturaleza acida (polifenólicas). De esta manera los taninos quedan "bloqueados" y no migran fuera de la estructura de las cáscaras. De esta manera, la interferencia de fraguado que pudieran provocar los taninos en presencia de cemento, se ve minimizada. La forma práctica de adicionar Al, es en forma de sulfato de aluminio, que es una sal soluble en agua. Esquema general:



Los resultados de resistencia mecánica se relacionaron con los valores obtenidos de densidad y absorción de agua. La cáscaras son muy livianas, y la baja relación cemento-agregado resultaron con valores de densidad de las probetas bajos (Tabla 8).

Esta baja densidad también nos indujo a pensar en una gran presencia de vacíos como efecto de la no compactación de las muestras, lo que hacía presumir la capacidad de absorber agua. Los resultados del ensayo de absorción de agua se resumen en la Tabla 9.

Tabla 8
Densidad de los compuestos cemento-cáscaras.

Identificación de probetas	Dimensiones			Volumen cm ³	Peso seco gr	Densidad gr/cm ³
	Ø1	Ø2	h			
N	104	105	148	1.271,9	787,1	0,619
C	105	102	170	1.432,8	996,3	0,695
Al + Na	102	104	163	1.358,2	783,6	0,577
Na	103	105	158	1.342,2	678,2	0,505

Donde:
 N: cáscaras en estado natural.
 C: cáscaras pretratadas con cal.
 AL + Na: Cáscaras pretratadas con silicato de sodio y sulfato de aluminio.
 Na: Cáscaras preaditivadas con sulfato de sodio.

Tabla 9
Absorción de agua de los compuestos cemento-cáscaras.

Identificación de probetas	Volumen cm ³	Peso gr	Peso seco gr	Absorción	
				gr	%
N	1.271,9	1.408,2	787,1	621,1	78,9
C	1.432,8	1.202,4	996,3	206,1	20,7
Al + Na	1.358,2	1.126,2	783,6	342,6	43,7
Na	1.342,2	1.140,1	678,2	461,9	68,1

Donde:
 N: cáscaras en estado natural.
 C: cáscaras pretratadas con cal.
 AL + Na: Cáscaras pretratadas con silicato de sodio y sulfato de aluminio.
 Na: Cáscaras preaditivadas con sulfato de sodio.

Los agregados vegetales absorben más agua que los inertes no porosos (como las piedras), y esta porosidad influye en las propiedades finales del material cementicio. Las cáscaras de maní poseen alta porosidad, y el carácter hidrofílico que posee se demuestra a través de la capacidad de las mezclas para absorber agua, y, consecuentemente, con el aumento de la relación agua/cemento (*W*). Estas características implican que al añadir agua al mortero cementicio; el agua contenida, junto con algunas partículas del cemento, penetran dentro de la estructura provocando un hinchamiento en esta estructura laxa. Al poco tiempo de comenzar el proceso de endurecimiento, la estructura lignocelulósica se encuentra con que aumenta de volumen. En el transcurso del tiempo, mientras el cemento sigue endureciendo, se va produciendo una lenta deshidratación de las partículas lignocelulósicas. Esta situación hace que la estructura de la cáscara de maní empiece a retraerse nuevamente intentando recuperar sus dimensiones originales como efecto de la deshidratación. En consecuencia, se provocan tensiones internas y microfisuras dentro del material compuesto, y el cemento que está endureciendo sufre el efecto de este cambio de volumen del agregado. A consecuencia de estas tensiones se produce una fisuración de los vínculos cementicios dando por resultado una disminución en las propiedades mecánicas del material (7).

5. CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN FUTURA DE RESULTADOS

Los resultados alcanzados quedan orientados a futuras experiencias, con el fin de establecer los tratamientos y/o aditivaciones del agregado más eficaces para los morteros con agregados de cáscara de maní. De los resultados obtenidos queda demostrado que:

1. La impregnación previa de las cáscaras con cal viva mejora las propiedades de tracción del material.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Woodroof, J. G.: *Peanuts. Production, processing, products*. The AVI Publishing company, INC. Westport, Connecticut (1983).
- (2) Boletín de la Cámara del Maní del Provincia de Córdoba (agosto de 2007).
- (3) Seoánez Calvo, M.: *Tratado de reciclado y recuperación de productos de los residuos*. Colección Ingeniería del Medio Ambiente. Ediciones Mundi Prensa. Madrid (2000).
- (4) Agopyan, V.: "Vegetable fibre reinforced building materials – developments in Brazil and in other Latin American countries". In: Swamy RN, editor. *Natural fibre reinforced cement and concrete*. Glasgow, Blackie (1988).
- (5) Agopyan, V. y John, V. M.: "Durability evaluation of vegetable fibre reinforced materials". *Build Res Infor* (1992).
- (6) Savastano, H. Jr. *et al.*: *Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites*. *Cement & Concrete Composites*. Elsevier (2000).
- (7) Savastano, H. Jr.; Agopyan, V.; Nolasco, A. y Pimentel, L.: *Plant fibre reinforced cement components for roofing*. *Construction and Building Materials*. Elsevier (2000).

2. La aditivación con sales insolubles (silicato de sodio + sulfato de aluminio) mejora el comportamiento de resistencia a compresión de las probetas.
3. Todas las fórmulas ensayadas tienen baja densidad, entre 0,505 y 0,695 gr/cm³. Los mayores valores de densidad corresponden a las probetas con presencia de cal.
4. La absorción de agua de los compuestos es elevada en general: 20,7% P/P para las fórmulas que incorporan cal, y 78,9% P/P para la fórmula con agregado de cáscaras en estado natural.

Este trabajo continuará con la experimentación de tratamientos térmicos a las cáscaras de maní. Como también, los futuros trabajos estarán encaminados al uso de una granulometría de agregado más pequeña.

Los mejores resultados serán evaluados para su aplicación en el moldeo de pequeños elementos de mampostería, tales como ladrillos y bloques. Debido a la baja densidad de los materiales obtenidos, se estima que podrían ser utilizados en pequeños componentes de mampostería "de cáscaras de maní" en cerramientos sin problema estructural. Aportarían buenos niveles de aislación térmica; bajo peso de carga y manipulación y puesta en obra según la ya conocida técnica de la mampostería de ladrillos y bloques.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el soporte brindado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT) PICT 13 11608-Fondo Nacional para Ciencia y Tecnología (FONCYT), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), y la Agencia Córdoba Ciencia.

Al Centro Experimental de Vivienda Económica (CEVE), sede de la investigación, y al Arq. Horacio Berretta. Al Laboratorio de Ensayos de la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba, donde fueron realizados los ensayos mecánicos.

- (8) Arsene, M. A. *et al.*: "Chemically and thermally treated vegetable fibers for reinforcement of cement-based composites". *Materials and Manufacturing Processes* (2007), nº 22, pp. 214-227, Taylor & Francis Group, LLC. doi:10.1080/10426910601063386
- (9) Caballero, J. A.; Marcilla, A. y Conesa, J. A.: "Thermogravimetric analysis of olive stones with sulphuric acid treatment". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (1997), nº 44, pp. 75-88. doi:10.1016/S0165-2370(97)00068-5
- (10) Bilba, K. *et al.*: *Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. Cement & Concrete Composites*, Elsevier (2001).
- (11) Norma IRAM 50000. Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (2000).
- (12) Norma IRAM 1593. Material calcáreo para cemento Portland con "filler" calcáreo. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (1994).
- (13) Cementos Minetti-Protocolo de ensayos físicos, químicos y mecánicos del producto. Cemento Portland con filler calcáreo CPF 40 Envasado. Origen Planta Córdoba. Norma IRAM 5000. Sistema de Aseguramiento de Calidad bajo ISO 9001 (2005).
- (14) Yeboah, Y. *et al.*: "Hydrogen from Biomass for Urban Transportation. Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructures Technologies Program Review Meeting. Berkeley", CA May 18-22 (2003).
- (15) Norma IRAM 1622. Cemento Portland. Determinación de resistencias mecánicas. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (2006).
- (16) Norma IRAM 1546. Hormigón de Cemento Portland. Método de ensayo de compresión. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (1992).
- (17) Wicke, A.: Tableros de pajilla de cemento y madera. Ministerio de Agricultura y Cría. Universidad de los Andes. Laboratorio Nacional de Productos Forestales. Mérida, julio (1972).
- (18) Cortales Sotelo, R. y Carvajal Cabo, O.: Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Paneles de bagazo-cemento. Excelencia en la Construcción. Ponencia presentada en Seminario Iberoamericano de tecnología de Materiales. CYTED. La Habana (mayo de 2005).
- (19) Beraldo, A.; Bartholomeu, A.; Batista, A.; Fagundes, A.; Rolim, M. y Segantini, A.: "Viabilidade de fabricação de compositos residuos de madeiras e cimento Portland (CBC)". Anais Workshop Reciclagem e reutilização de residuos como materiais de construção civil. Sao Paulo (1996).
- (20) Salas, J.; Álvarez, M. y Veras, J.: "Rice husk concrete for lightweight panels. Batiment International / Building Research and Practice 21", pp. 45-49. "También publicado en *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, vol. 8, nº 3 (1986), pp. 171-180.
- (21) Martirena, J. F.; Middendorf, B.; Gehrke, M. y Budelman, H.: "Use of wastes of the sugar industry as pozzolan in lime-pozzolan binders. Study of the reaction". *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, nº 11 (1998), pp. 1525-1536. doi:10.1016/S0008-8846(98)00130-6
- (22) Villar Cociña, E.; González Rodríguez, R. y Hernández Ruiz, J.: "Bloques de hormigón con la adición de fibras de goma vulcanizadas". Conferencia sobre Ecomateriales, Universidad de Las Villas (2001).

* * *