

# VALORIZACIÓN DEL RESIDUO OBTENIDO DE LA QUEMA DE LA CÁSCARA DE ARROZ

## Proyecto FPTA-285 Valorización del residuo obtenido de la quema de la cáscara de arroz

**Responsable del Proyecto: Dra. Gemma Rodríguez de Sensale\***

**Equipo de trabajo:** Arq. Carola Romay; M.Sc. B. Stela Sabalsagaray; Bach. Francis Costa (Instituto de Ensayo de Materiales, Facultad de Ingeniería, UDELAR)  
Ing. Quim. Soledad Rodríguez; M.Sc. Alejandra Benítez (Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UDELAR)  
Dr. Enrique Dalchiele (Instituto de Ingeniería Física, Facultad de Ingeniería, UDELAR)

\*Profesora Agregada, Grado 4. Departamento de Aglomerantes, Agregados y Hormigones, Instituto de Ensayo de Materiales, Facultad de Ingeniería.

**Título:** VALORIZACIÓN DEL RESIDUO OBTENIDO DE LA QUEMA DE LA CÁSCARA DE ARROZ

**Responsable del Proyecto:** Dra. Gemma Rodríguez de Sensale\*

**Equipo de trabajo:** Arq. Carola Romay; M.Sc. B. Stela Sabalsagaray;  
Bach. Francis Costa  
Ing. Quim. Soledad Rodríguez; M.Sc. Alejandra Benítez  
Dr. Enrique Dalchiele

**Serie:** FPTA N° 45

© 2013, INIA

Editado por la Unidad de Comunicación y Transferencia del Tecnología del INIA

Andes 1365, Piso 12. Montevideo - Uruguay  
<http://www.inia.org.uy>

Quedan reservados todos los derechos de la presente edición. Esta publicación no se podrá reproducir total o parcialmente sin expreso consentimiento del INIA.

# Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria

## Integración de la Junta Directiva

**Ing. Agr., MSc., PhD. Álvaro Roel** - Presidente

**D.M.T. V., PhD. José Luis Repetto** - Vicepresidente



**D.M.V. Álvaro Bentancur**

**D.M.V., MSc. Pablo Zerbino**



**Ing. Agr. Joaquín Mangado**

**Ing. Agr. Pablo Gorriti**





## FONDO DE PROMOCIÓN DE TECNOLOGÍA AGROPECUARIA

El Fondo de Promoción de Tecnología Agropecuaria (FPTA) fue instituido por el artículo 18º de la ley 16.065 (ley de creación del INIA), con el destino de financiar proyectos especiales de investigación tecnológica relativos al sector agropecuario del Uruguay, no previstos en los planes del Instituto.

El FPTA se integra con la afectación preceptiva del 10% de los recursos del INIA provenientes del financiamiento básico (adicional del 4o/oo del Impuesto a la Enajenación de Bienes Agropecuarios y contrapartida del Estado), con aportes voluntarios que efectúen los productores u otras instituciones, y con los fondos provenientes de financiamiento externo con tal fin.

EL FPTA es un instrumento para financiar la ejecución de proyectos de investigación en forma conjunta entre INIA y otras organizaciones nacionales o internacionales, y una herramienta para coordinar las políticas tecnológicas nacionales para el agro.

Los proyectos a ser financiados por el FPTA pueden surgir de propuestas presentadas por:

- a) los productores agropecuarios, beneficiarios finales de la investigación, o por sus instituciones.
- b) por instituciones nacionales o internacionales ejecutoras de la investigación, de acuerdo a temas definidos por sí o en acuerdo con INIA.
- c) por consultoras privadas, organizaciones no gubernamentales o cualquier otro organismo con capacidad para ejecutar la investigación propuesta.

En todos los casos, la Junta Directiva del INIA decide la aplicación de recursos del FPTA para financiar proyectos, de acuerdo a su potencial contribución al desarrollo del sector agropecuario nacional y del acervo científico y tecnológico relativo a la investigación agropecuaria.

El INIA a través de su Junta Directiva y de sus técnicos especializados en las diferentes áreas de investigación, asesora y facilita la presentación de proyectos a los potenciales interesados. Las políticas y procedimientos para la presentación de proyectos son fijados periódicamente y hechos públicos a través de una amplia gama de medios de comunicación.

El FPTA es un instrumento para profundizar las vinculaciones tecnológicas con instituciones públicas y privadas, a los efectos de llevar a cabo proyectos conjuntos. De esta manera, se busca potenciar el uso de capacidades técnicas y de infraestructura instalada, lo que resulta en un mejor aprovechamiento de los recursos nacionales para resolver problemas tecnológicos del sector agropecuario.

El Fondo de Promoción de Tecnología Agropecuaria contribuye de esta manera a la consolidación de un sistema integrado de investigación agropecuaria para el Uruguay.

A través del Fondo de Promoción de Tecnología Agropecuaria (FPTA), INIA ha financiado numerosos proyectos de investigación agropecuaria a distintas instituciones nacionales e internacionales. Muchos de estos proyectos han producido resultados que se integran a las recomendaciones tecnológicas que realiza la institución por sus medios habituales.

En esta serie de publicaciones, se han seleccionado los proyectos cuyos resultados se considera contribuyen al desarrollo del sector agropecuario nacional. Su relevancia, el potencial impacto de sus conclusiones y recomendaciones, y su aporte al conocimiento científico y tecnológico nacional e internacional, hacen necesaria la amplia difusión de estos resultados, objetivo al cual se pretende contribuir con esta publicación.



# CONTENIDO

Pág.

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Relevancia de la temática abordada.....	1
1.3 Objetivos de la investigación .....	11
1.4 Estructura de la Publicación.....	11
<b>2. LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS</b> .....	13
2.1 Tendencias actuales en la valorización de residuos para su transformación en insumos para la industria de la construcción .....	13
2.2 Residuo de la quema de cáscara de arroz: características y antecedentes de aplicación .....	15
2.2.1 Características del residuo de la quema de cáscara de arroz .....	15
2.2.2 Antecedentes de su aplicación .....	15
2.2.3 Tendencias actuales.....	20
2.3 Ceniza de cáscara de arroz derivada de la producción arroceras nacional.....	21
2.3.1. Datos estadísticos de producción arroceras nacional .....	21
2.3.2 Obtención de la cáscara y de la ceniza de cáscara de arroz .....	23
2.4 Bibliografía .....	23
<b>3. PRETRATAMIENTO DE LA CÁSCARA DE ARROZ PARA OBTENCIÓN DE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ AMORFA</b> .....	27
3.1. Pretratamiento.....	27
3.1.1 Antecedentes .....	27
3.1.2 Planificación experimental .....	28
3.1.3 Resultados obtenidos y discusión.....	30
3.2 Neutralización de resultantes del proceso.....	33
3.3 Estudio de aplicación a nivel de empresa.....	34
3.5 Conclusiones del capítulo .....	38
3.6 Bibliografía .....	38
<b>4. OBTENCIÓN DE UNA ADICIÓN MINERAL AMORFA A PARTIR DE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ SOMETIDA A PRETRATAMIENTO Y EFECTOS DE SU EMPLEO EN HORMIGONES</b> .....	41
4.1 Aspectos generales .....	41
4.2 Procedimiento de obtención .....	42
4.3 Incidencia del empleo de la adición mineral amorfa en hormigones .....	46
4.3.1 Planificación experimental .....	46
4.3.2 Materiales y dosificaciones empleados .....	46

4.3.3 Resultados obtenidos y discusión .....	47
4.4 Estudio de costos de producción de la adición .....	50
4.5 Control de calidad de la producción de la adición y del producto obtenido .....	51
4.6 Consideraciones y recomendaciones para la producción de hormigones con adición mineral amorfa .....	52
4.6.1 Consideraciones iniciales .....	52
4.6.2 Selección de los materiales .....	52
4.6.3 Dosificación de los hormigones .....	52
4.6.4 Mezclado .....	53
4.6.5 Control de la trabajabilidad .....	53
4.6.6 Evaluación de la calidad del hormigón con adición mineral amorfa .....	53
4.7 Consideraciones finales .....	53
4.8 Bibliografía .....	54
<b>5. ELABORACIÓN DE CEMENTO PORTLAND PUZOLÁNICO EN BASE A LA CCA AMORFA .....</b>	<b>57</b>
5.1 Aspectos generales .....	57
5.2 Viabilidad del empleo de la CCA amorfa para la elaboración de CPP ....	59
5.2.1 Planificación experimental .....	59
5.2.2 Resultados obtenidos y discusión .....	59
5.3 Elaboración del CPP .....	61
5.4 Estudio de costos de producción y análisis de la viabilidad económica ambiental del CPP .....	61
5.5 Consideraciones finales .....	62
5.6 Referencias bibliográficas .....	63
<b>6. CONSIDERACIONES FINALES .....</b>	<b>65</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

*Proyecto FPTA 285*

*Período de Ejecución: Mar. 2009-Jul. 2011*

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Esta publicación presenta los aspectos estudiados, resultados, productos obtenidos y referencias bibliográficas de cada una de las etapas del proyecto FPTA 285. El período de investigación se inició el 1 de marzo de 2009 y tuvo una duración de 29 meses.

La ejecución de las actividades comprendidas en dicho proyecto ha estado a cargo de la Dra. Arq. Gemma Rodríguez de Sensale, responsable de investigación y del equipo de trabajo conformado por los integrantes del Grupo de Desarrollo de nuevos materiales del Instituto de Ensayo de Materiales: Arq. Carola Romay durante todo el proyecto, Arq. Stela Sabalsagaray desde el 1 de marzo de 2009 al 31 de diciembre de 2009, y el Bach. Francis Costa del 1 de junio de 2010 al 2 de mayo de 2011; las Ings. Químicas Soledad Rodríguez y Alejandra Benítez del Departamento de Reactores químicos del Instituto de Ingeniería Química y el Dr. Enrique Dalchiele del Instituto de Ingeniería Física; quien colaboró también en la realización de gran parte de las difracciones de rayos-X realizadas, y el Dr. Alvaro Mombrú, Profesor Titular, de la Facultad de Química

## 1.2 RELEVANCIA DE LA TEMÁTICA ABORDADA

La valorización de residuos constituye uno de los campos de investigación recientes de mayor desarrollo por ser una de las alternativas más apropiadas para el desarrollo de tecnologías sosteni-

bles, en los cuales la industria de la construcción ha incursionado fuertemente en los últimos años.

Los residuos agroindustriales, por su volumen y los problemas de disposición final que esto representa, constituyen uno de los principales objetos de investigación, dirigidos a la búsqueda de usos alternativos que permitan su valorización a partir de transformarlos de residuos en insumos para nuevos procesos industriales, entre los cuales pueden citarse la elaboración de materiales para la industria de la construcción.

Una de las formas más usuales de reducir los efectos del volumen ocupado por los residuos agroindustriales es a través de la quema de los mismos, generalmente practicada a cielo abierto.

En algunos casos se han podido encontrar usos alternativos como la alimentación de animales y la generación de energía.

En casos extremos, cuando el residuo simplemente no se reutiliza, el mismo es depositado para que la degradación natural disminuya su volumen.

En particular la cáscara de arroz (también conocida como rice husks o rice hulls en la literatura), constituye uno de los residuos de mayor estudio y material de sumo interés para los investigadores.

Esto se debe a dos aspectos relevantes. El primero de ellos refiere al gran volumen generado de este residuo comparativamente con otras especies cultivadas, lo cual se deduce fácilmente si se tiene en cuenta que la producción de 1 millón de toneladas de arroz da lugar a 200 mil de toneladas de cáscara de arroz.

El segundo aspecto se vincula con que el arroz representa una de las plantas que contiene mayor cantidad de sílice, alojada principalmente en la cáscara. Esto significa que como residuo no puede ser reutilizado para alimentación de animales debido a sus escasas propiedades nutritivas, y que adicionalmente posee una superficie irregular y abrasiva que la hace muy resistente a la degradación natural, de lo que se deriva naturalmente un serio problema para su acumulación.

Cuando la cáscara de arroz es quemada se obtiene un nuevo residuo en cantidades importantes, la ceniza de cáscara de arroz. En promedio 200 kg de cáscara de arroz por combustión se transforman en 40 kg de ceniza. Estos datos indican que se trata también de uno de los residuos agroindustriales que genera mayor cantidad de ceniza cuando es quemado.

La composición de la ceniza de cáscara de arroz comparte con la cáscara su alto contenido de sílice (cerca al 90 %) cuyas características resultan altamente perjudiciales a la salud humana cuando su estructura es cristalina, (mientras que si es amorfa no perjudica a la salud humana).

Diferentes investigadores (Hara *et al.*, 1989; Cincotto, 1989; Hwan y Wu, 1989; Malhotra y Mehta, 1996; Santos, 1997; Rodríguez de Sensale, 2000) que analizaron cenizas de cáscara de arroz provenientes de procesos de quema diferentes, han presentado resultados que permiten constatar que existen variaciones en sus características mineralógicas y físicas según el método de quema.

Cuando la cáscara de arroz es quemada a cielo abierto, no existe un control de dicha quema y la ceniza resulta compuesta mayoritariamente por sílice cristalina. Esta sílice cristalina contamina el aire y puede ser causante de la enfermedad conocida como silicosis, además de producir modificaciones del genoma y cáncer (Legrand, 1998).

Este es el motivo por el cual diversos países han prohibido la quema a cielo abierto.

Si la ceniza es vertida libremente en el terreno, los factores de riesgo de conta-

minación son elevados en cuanto la ceniza puede alcanzar fuentes de agua tanto superficiales como en profundidad.

La producción de arroz en Uruguay constituye en las últimas décadas un proceso industrial creciente que involucra actualmente una superficie de siembra equivalente a 195.000 ha distribuidas en los departamentos de Treinta y Tres, Cerro Largo, Rocha, Artigas, Rivera Tacuarembó, Lavalleja, Salto y Durazno.

El producto final, mayormente comercializado, genera según lo visto, un volumen de cáscara de arroz residual del orden del 20 % de su volumen, correspondiendo en cifras reales para la producción de la zafra 20010-11 a un total de 1.657.500 toneladas de arroz con cáscara y 331.500 toneladas de cáscara de arroz.

En nuestro país, la cáscara de arroz es actualmente depositada en terrenos baldíos, en algunos casos lanzada en cursos de agua, o bien utilizada como combustible dado su alto poder calórico.

Esta última característica es la que ha dado lugar por años a su empleo en las calderas que intervienen en el proceso de parboilizado del arroz que realiza Arroz Uruguayo S.A. y en los hornos de producción de clínquer de cemento Pórtland.

Para el año 2009 el consumo de cáscara de Arroz Uruguayo S.A. era de 4,1 ton/h quemadas en las dos calderas de que dispone la empresa a tal fin. Cada 3 toneladas de cáscara se obtiene una tonelada de vapor, lo que determina que es necesario quemar diariamente 15 toneladas de cáscara de arroz.

De esta quema se obtiene por día 3 toneladas de ceniza de cáscara de arroz. Esta ceniza está compuesta de 85 a 90 % de sílice, que según los estudios realizados se compone de un 40 % de sílice de tipo amorfa y 60 % cristalina (riesgosa para la salud).

Más recientemente, en función de las políticas estatales de diversificación de las fuentes de generación de energía, la cáscara se emplea como biomasa en el emprendimiento que lleva adelante GALOFER.S.A cuyas instalaciones son contiguas a las de Arroz Uruguayo S.A., ubicadas en Villa Sara, Ruta 8 Km 283, departamento de Treinta y Tres.

De acuerdo a lo informado en el número 63 de la Revista *Arroz*, publicada por la asociación de cultivadores de arroz del Uruguay, el consumo de GALOFER.S.A. alcanza las 140 000 toneladas de cáscara de arroz por año (80 % de la cáscara producida en la zona productiva que nuclea la planta), es decir cerca de 383 toneladas al día. Esto significa un consumo de cáscara y una generación de ceniza 25 veces mayor en comparación con el uso exclusivo en el proceso de parboilizado de Arroz Uruguayo S.A.

Por a las características técnicas de la caldera construida para esta empresa, similar a la de Arroz Uruguayo S.A. y a que en la misma no existe un control ajustado de la temperatura de combustión del residuo, es esperable que la ceniza obtenida esté compuesta por un porcentaje cercano al 60% de sílice cristalina.

En síntesis hay dos aspectos esenciales de la producción de ceniza de cáscara de arroz en nuestro país que es necesario considerar conjuntamente:

- existe una fuerte producción de arroz en nuestro país, con perspectivas de mayor desarrollo, que genera un residuo acumulado cuya disposición final aún no ha sido resuelto a gran escala.
- este residuo, tal como es obtenido actualmente representa un factor de contaminación ambiental y sanitario.

Esto deja en evidencia que resulta relevante desarrollar investigaciones que contribuyan a minimizar el problema ambiental que enfrenta el Uruguay con la ceniza de cáscara de arroz y posibilitar que la misma deje de ser un residuo sin aplicación, para transformarse en insumo de nuevos procesos industriales.

### 1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

#### Objetivo general:

Contribuir a la valorización del residuo de la quema de la cáscara de arroz (ceniza de cáscara de arroz, CCA).

#### Objetivos particulares:

1. Establecer un proceso de pretratamiento de la cáscara de arroz que permita con cualquier quema de la misma obtener una CCA amorfa.
2. Desarrollar una adición mineral amorfa con la CCA obtenida
3. Desarrollar en nuestro país un nuevo tipo de cemento, tipo CPP (cemento Pórtland puzolánico) mediante la sustitución de parte de clincker por la adición mineral amorfa obtenida.

### 1.4 ESTRUCTURA DE LA PUBLICACIÓN

La presente publicación se compone de seis capítulos que abordan todos los aspectos estudiados, y se informa los resultados y productos obtenidos en cada una de las etapas de desarrollo del proyecto FPTA 285.

El primer capítulo consta de la introducción, objetivos y estructura de la Publicación.

El segundo capítulo se refiere a la valorización de residuos señalando las tendencias actuales en relación a la temática, en particular vinculadas a la valorización del residuo de la quema de cáscara de arroz. Se señalan las características particulares de este tipo de residuo y se incluye una revisión de los antecedentes de aplicación del mismo a nivel internacional. Se identifican y describen las propiedades de la ceniza de cáscara de arroz derivada de la producción nacional. Finalmente se presentan las referencias bibliográficas correspondientes al capítulo.

El tercer capítulo trata sobre la temática del pretratamiento de la cáscara de arroz para la obtención de ceniza amorfa, el primer producto del proyecto.

En él se analiza en primer término, lo relativo a los diferentes métodos de pretratamiento de acuerdo a los resultados presentados por investigaciones precedentes. Se indica la planificación experimental realizada en el presente trabajo de investigación y los resultados correspondientes obtenidos a partir de los cua-

les se establece el pretratamiento aplicable a la cáscara de arroz nacional.

En segundo término se aborda la temática de la neutralización de los residuos resultantes del proceso de pretratamiento. Se discute la aplicación a nivel de empresa de la solución de pretratamiento y neutralización adoptada .

Se presentan las conclusiones correspondientes a todo el proceso, y luego las referencias bibliográficas del capítulo.

El cuarto capítulo hace referencia a la obtención de adición mineral amorfa a partir de la cáscara de arroz sometida al pretratamiento desarrollado en el primer capítulo y sus aplicaciones, en correspondencia con el segundo producto del proyecto.

Se incluyen en el mismo, comentarios sobre aspectos generales de las adiciones minerales comentando los aspectos que definen el proceso de obtención de una adición mineral amorfa a partir de la ceniza de cáscara de arroz de producción nacional.

De acuerdo a los resultados de la investigación experimental realizada se presentan consideraciones relativas a la incidencia del empleo de esta adición mineral amorfa cuando se utiliza en hormigones, las cuales se complementan con consideraciones sobre costos de producción y el control de calidad de la producción de la adición y del producto obtenid. Se señalan además las referencias bibliográficas correspondientes al

capítulo. Como resultado de lo investigado en relación al segundo producto del proyecto se elaboró también un Manual de recomendaciones para la elaboración, control de calidad y aplicación de la adición mineral amorfa que se sintetiza en el capítulo .

El quinto capítulo trata el tercer producto del proyecto, la elaboración de Cemento Pórtland Puzolánico (CPP) en base a ceniza de cáscara de arroz amorfa (CCA). Considerando los aspectos generales del CPP en cuanto a su desarrollo a nivel mundial y principales usos, se analiza la viabilidad del empleo de la CCA amorfa obtenida en el presente proyecto para la elaboración de un CPP nacional.

A partir de los resultados obtenidos del análisis de pastas y morteros elaborados con este tipo de CPP se establecen alternativas posibles para su producción nacional, incluyendo consideraciones relativas a los costos de producción y viabilidad económica ambiental de este tipo de cemento. Finalmente se presentan las referencias bibliográficas. Como resultado de lo desarrollado e investigado en relación al producto tres también se elaboró un Manual de recomendaciones para elaboración y uso del CPP que se sintetiza en el capítulo.

Finalmente, en el sexto capítulo se presentan las conclusiones finales sintetizando lo expuesto en los capítulos 3, 4 y 5, y consideraciones finales en relación al proyecto FPTA 285.

Gemma Rodríguez de Sensale,<sup>\*</sup>  
Carola Romay,<sup>\*</sup>  
Stela Sabalsagaray<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Instituto de Ensayo de Materiales,  
Facultad de Ingeniería.

---

## 2. LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS

Este capítulo se estructura en tres partes: la primera de ellas trata sobre las tendencias actuales en relación a la temática, la siguiente se vincula con lo relativo a la valorización del residuo de la quema de cáscara de arroz, estudiándose las características del mismo y los antecedentes de aplicación, y la final trata lo relativo a la ceniza de cáscara de arroz derivada de la producción arrocerana nacional. Al final del capítulo se indican las referencias bibliográficas correspondientes.

### 2.1 TENDENCIAS ACTUALES EN LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS PARA SU TRANSFORMACIÓN EN INSUMOS PARA LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

La valorización de residuos es considerada actualmente como una de las alternativas más apropiadas para el desarrollo de tecnologías sostenibles, en los cuales, en los últimos años la industria de la construcción ha incursionado fuertemente.

Sus bases conceptuales se apoyan en la doble rentabilidad que puede ser alcanzada mediante la incorporación de valor agregado a materiales antes considerados de deshecho. Esta rentabilidad surge de la capacidad adquirida por estos residuos para transformarse en insumos para nuevas actividades industriales y nuevos materiales; y del ahorro econó-

mico, energético y en consecuencia ambiental, que se consigue utilizando los mismos en sustitución de otros materiales.

Así, las tendencias actuales de valorización de residuos están alineadas con los acuerdos internacionales relativos a la disminución de las emanaciones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y al menor consumo de combustibles fósiles.

Esto incluye el caso particular de la producción de hormigón, que representa desde 1960 uno de los de mayor interés ya que, como lo afirman Brunauer y Copeland (1964), se trata del material de mayor empleo en la industria de la construcción y su fabricación está basada en el empleo de cemento Pórtland, elaborado a partir del consumo de combustibles fósiles en hornos que generan importantes niveles de emisión de CO<sub>2</sub>.

Los efectos perjudiciales desde el punto de vista ambiental que esta actividad industrial produce, son sin embargo, aspectos fácilmente reversibles si se tiene en cuenta que existe la posibilidad de incorporar como insumo en la producción de hormigón, grandes volúmenes de residuos industriales que constituyen en la actualidad factores de riesgo de contaminación ambiental.

Integrando estos residuos es posible adicionalmente minimizar el consumo de cemento Pórtland convencional y de agregados finos, lo que además de reducir significativamente las emisiones contaminantes reduce las acciones degradatorias producidas por la explotación de las canteras.

En este sentido, ya en los años '70 pueden encontrarse propuestas relacionadas con el empleo de residuos en la producción de hormigones y morteros, con el doble objetivo de minimizar el gasto de recursos naturales necesarios para la producción de cemento y la disposición o eliminación de residuos.

Entre estas, pueden citarse en Europa las investigaciones y aplicaciones de hormigones incorporando fibras de madera, que fueron originalmente desarrolladas por el centro de Investigaciones Técnicas de Finlandia, entre los años 1984 y 1987. Las mismas dieron origen a una planta de fabricación de paneles de hormigón con fibras de madera destinadas a la construcción de viviendas.

A nivel regional existen múltiples antecedentes sobre elaboración de hormigones y morteros con fibras de coco, plátano, bagazo de caña, henequén y algunos tipos de bambúes, etc., llevada a cabo en México, Cuba y Colombia, entre otros países de América Latina. Cabe entre ellos mencionar también, los trabajos sobre morteros incorporando viruta de cuero y hormigones con agregados resultantes del reciclaje de hormigones, realizados en el Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica, LEMIT, ubicado en la ciudad de La Plata, Argentina.

Siguiendo esta línea de trabajo y con especial énfasis en los países europeos como Dinamarca, surge hacia la década de 1990, el concepto del HORMIGÓN VERDE, un hormigón de bajo impacto ambiental aplicable a estructuras que optimizan el empleo de los materiales y recursos energéticos. En este marco de desarrollo se inscribe el Proyecto Europeo TESCOP, que tiene por objetivo desarrollar tecnologías limpias para la producción de hormigón, reduciendo la formación de CO<sub>2</sub> y el consumo de recursos en extinción (combustibles fósiles). Una de sus principales líneas de investigación se basa en el desarrollo de hormigones con residuos inorgánicos como sustituto de cemento o arenas.

Estas iniciativas y los resultados positivos obtenidos de las mismas han pro-

movido en los últimos años la creación de grupos estables de investigación y desarrollo, como el Grupo de Materiales Ecoeficientes para la Construcción y el Grupo de Reciclado de Residuos, del instituto Eduardo Torroja de España. Estos han establecido entre sus principales líneas de investigación, el estudio de:

- valorización de residuos y desechos industriales como materiales en construcción,
- diseño de nuevas matrices cementantes para morteros y hormigones en base a residuos y desechos industriales,
- nuevos tipos de cementos de bajo CO<sub>2</sub> y bajo coste energético
- síntesis, caracterización y reactividad de sólidos,
- cementos y morteros: en relación a su desempeño y durabilidad (analizando su respuesta al ataque por sulfatos, cloruros, boratos, fosfatos, carbonatación),
- aditivos para fines específicos,
- adiciones puzolánicas,
- valorización y confinamiento de residuos tóxicos y radioactivos
- diseño de nuevas matrices confinantes,
- procesos ecoeficientes,
- materias primas alternativas

El proyecto FPTA 285, que originó la presente publicación, se inscribe entre las iniciativas mencionadas anteriormente, y en particular forma parte de los temas de interés relativos a valorización de residuos y desechos industriales en materiales de construcción, diseño de nuevas matrices cementantes para morteros y hormigones en base a estos residuos y producción de nuevos cementos de bajo costo y bajo tenor de emisiones de CO<sub>2</sub>. Contribuye de esta manera, como afirma Aitcin (2000), a la efectiva reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> pues cada kg de clínquer sustituido equivale a la disminución de un kg de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

## 2.2 RESIDUO DE LA QUEMA DE CÁSCARA DE ARROZ: CARACTERÍSTICAS Y ANTECEDENTES DE APLICACIÓN

### 2.2.1 Características del residuo de la quema de cáscara de arroz

La manera más usual de reducir la cantidad de los residuos generados por la agricultura es a través de la quema a cielo abierto, aunque también se buscan alternativas para su empleo como alimentación para animales, fuente de generación de energía, etc. En algunos casos estos residuos resultan simplemente depositados para que la degradación natural disminuya su volumen.

La cáscara de arroz (también conocida como *rice husks* o *rice hulls* en la literatura), ha concentrado fuertemente el interés de los investigadores, mas que otros residuos agro-industriales por diferentes razones entre las cuales una de las más importantes refiere a la gran cantidad generada: por cada millón de toneladas de arroz, se tiene 200.000 toneladas de cáscara de arroz.

El arroz es una de las plantas que contiene gran cantidad de sílice, principalmente en la cáscara, lo que determina una composición no apta para la alimentación de animales debido a sus débiles propiedades nutritivas. Por otra parte posee una superficie irregular y abrasiva muy resistente a la degradación natural, hecho que genera serios problemas de acumulación.

Por estos motivos, su destino más frecuente es la quema, de la cual se obtiene en promedio, 40 kg de ceniza por cada tonelada de arroz. (Puede afirmarse que no existe otro residuo agro-industrial que genere un volumen equivalente de ceniza cuando es quemado). Esta ceniza está también compuesta principalmente por sílice (en el entorno de 90 %), de características altamente perjudiciales a la salud humana si su estructura es cristalina, mientras que si es amorfa no perjudica a la salud humana.

Diversos investigadores (Hara *et al.*, 1989; Cincotto, 1989; Hwang y Wu, 1989;

Malhotra y Mehta, 1996; Santos, 1997; Rodríguez den Sensale, 2000) analizando cenizas de cáscara de arroz provenientes de procesos de quema diferentes, constataron variaciones en sus características mineralógicas y físicas.

Estas investigaciones han demostrado que si la cáscara de arroz es quemada a cielo abierto la ceniza está compuesta mayoritariamente por sílice cristalina, la cual contamina el aire y puede ser causante de silicosis, producir modificaciones del genoma y cáncer (Legrand, 1998). Si es simplemente acumulada a cielo abierto esta ceniza se dispersa sobre cursos de agua produciendo polución y contaminación de manantiales.

Rilem (1988), incluye la ceniza de cáscara de arroz dentro de las adiciones minerales usadas en el cemento o aditivos minerales para hormigón, y en la tabla de clasificación, composición y características de las partículas hace una distinción entre ceniza de cáscara de arroz producida por combustión controlada la cual es clasificada como «altamente puzolánica», y ceniza de cáscara de arroz quemada en campo la cual está dentro de «otras».

Cabe observar aquí que la ceniza de cáscara de arroz disponible en Uruguay no es obtenida por combustión controlada, pero tampoco es quemada en campo. Desde el punto de vista de la clasificación del RILEM podría considerarse dentro del grupo de «otras» dada su composición y las características de sus partículas.

### 2.2.2 Antecedentes de su aplicación

El importante volumen de ceniza resultante de la quema de la cáscara de arroz ha promovido desde hace décadas que diferentes centros de investigación como el Institute of Technology-Kampur (India), el Asian Institute of Technology-Bangkok (Tailandia) y el Institute of Applied Science and Technology (Turkemen, Guyana), localizados en las regiones productoras de arroz por excelencia, ya desde 1975 hayan direccionado sus trabajos en el sentido de estudiar por un lado, la obtención de una ceniza de cáscara de arroz amorfa que no perjudique la

salud humana y por otro lado el aprovechamiento de esa ceniza como suplemento en la fabricación de cemento y hormigón, así como materia prima de otros materiales de construcción.

Estas mismas alternativas continúan vigentes en cuanto ofrecen posibilidades de diseñar soluciones al problema ambiental que se enfrenta actualmente para la disposición de la cáscara de arroz.

Según Salas *et al.* (1986), la bibliografía sobre utilización en construcción de la ceniza de cáscara de arroz, es muy grande y se inicia hace muchas décadas siendo el Prof. P.K. Mehta de la Universidad de California en Berkeley uno de los autores más destacado.

Paralelamente Houston (1972), señala que la literatura sobre otras aplicaciones de la cáscara de arroz, data de más de un siglo y cuenta con más de 260 referencias bibliográficas sobre las propiedades y posibles empleos de la cáscara de arroz.

De acuerdo a Mehta (1992), hasta 1970 no era producida ceniza puzolánica mediante condiciones controladas de combustión; obteniéndose por tanto ceniza generalmente cristalina y poco puzolánica. A este investigador se adjudica, según Cook (1986) la publicación del primer trabajo que describe un estudio del efecto de los parámetros del proceso de quema en la actividad puzolánica de la ceniza de cáscara de arroz.

Sobre la base de los estudios de Mehta en la Universidad de California en Berkeley, Pitt (1976) realizó el diseño de un horno de lecho fluidizado para controlar la combustión de la cáscara de arroz. En el proceso Mehta-Pitt, el calor producido por la combustión de la cáscara de arroz podía ser utilizado para producir vapor o electricidad, y un intenso control de los parámetros tiempo-temperatura en el proceso de combustión posibilitaba la producción de ceniza altamente puzolánica.

Fue a partir del trabajo realizado por Mehta y Pitt (1974) para producir ceniza altamente puzolánica, con incineración de la cáscara mediante parámetros controlados de tiempo y temperatura de quema, que se iniciaron los primeros ensa-

jos relativos a la utilización del material como adición para hormigones y morteros.

Ya en 1974, una planta piloto que producía 500 lb/h de ceniza fue construida en el área de Sacramento, California, U.S.A. y consecuentemente en 1975 una planta comercial de 7,5 t/h fue instalada en Stuttgart, Arkansas, U.S.A. La ceniza obtenida en este última se empleaba para producir cemento y otros productos industriales, utilizados sobre todo en la construcción de pavimentos de hormigón en ambientes muy agresivos. Ambas dejaron de funcionar a los pocos años debido al alto costo de producción de la ceniza de cáscara de arroz amorfa obtenida mediante combustión controlada.

Dos años más tarde, Mehta y Polivka (1976), presentaron el empleo de la ceniza de cáscara de arroz obtenida con combustión controlada como adición puzolánica altamente activa para reducir la expansión debida a la reacción álcali-agregado. También Mehta y Pirtz (1978), proponen la sustitución de cemento portland por ceniza de cáscara de arroz en construcciones de hormigón en masa, con bajos consumos de cemento y proporciones de ceniza de cáscara de arroz elevadas (>30%).

Cook y sus asociados (1976), (1981), relataron los resultados de los estudios del Asian Institute of Technology-Bangkok, Tailandia, en el uso de ceniza de cáscara de arroz como aditivo mineral en hormigón de cemento portland, en particular en relación a deformación progresiva, fluencia y aumento de volumen característicos de los hormigones estudiados.

Entre 1974 y 1976 el Indian Institute of Technology de la ciudad de Kanpur, dirigió sus investigaciones a la producción de cementos que empleaban la ceniza resultante de la combustión de cáscara de arroz cuando ésta es usada como combustible en el proceso de parbolizado del arroz. Es Prakash (1979), quién indica el empleo de este tipo de cemento para trabajos de albañilería y fundaciones, señalando problemas debidos a deficiencias en el control de calidad del proceso y a las propiedades variables de los materiales empleados en la fabricación del cemento.

Para aplicaciones específicas en ciudades, donde la cáscara de arroz ocasionalmente se empleaba como fuente de combustible en cocinas domésticas, Mehta realizó un estudio preliminar encargado por el Indian Institute of Science-Bangalore. El resultado fue un pequeño aparato para cocinar comida a nivel familiar, con capacidad de quema de aproximadamente 4 kg de cáscara de arroz, cuyo costo unitario era equivalente a 50 dólares en la actualidad. La reducida capacidad calorífica daba como resultado una ceniza de sílice en estado amorfa. Similarmente, para producir una ceniza altamente puzolánica, Kapur (1981) diseñó un pequeño quemador de cáscara de arroz con temperaturas de incineración entre 600 y 700 °C, produciendo ceniza amorfa con área superficial de aproximadamente 60 m<sup>2</sup>/g, detectando cristobalita cuando empleaba temperaturas de 800 °C.

En el Cement Research Institute-Nueva Delhi, India, Chopra (1979) confirmó por análisis de difracción de rayos-X que la ceniza de cáscara de arroz obtenida por combustión durante dos horas a 600 °C contiene sílice en forma amorfa, y permanece esencialmente amorfa para temperaturas de incineración de hasta 700 °C. También se confirmó que con el aumento del tiempo y temperatura de incineración, la sílice tiende a quedar criptocristalina (formas cristalinas), reduciéndose de este modo la actividad puzolánica de la ceniza. Otros estudios relativos a la molienda mostraron que la ceniza no cristalina es mucho más fácil de pulverizar que la ceniza cristalina. Estos estudios fueron realizados paralelamente con investigaciones en India sobre la viabilidad del empleo de ceniza de cáscara de arroz altamente puzolánica para la producción de ticholos con cal.

En Japón, Yamamoto y Lakho (1982), presentaron los resultados de las investigaciones de la Universidad de Tsukuba en la producción y empleo de ceniza de cáscara de arroz activa como material cementiceo suplementario.

Basados en la Disertación de Hana Yousif de la University of Technology-Bagdad, Iraq, Al-Khalaf y Yousif (1984), describen el efecto de los parámetros de quema y molienda en las propiedades de

la ceniza de cáscara de arroz en el hormigón.

James y Rao (1986), relataron los resultados de un estudio muy amplio realizado en el Institute of Science-Bangalore, India, del efecto de las condiciones de quema de la cáscara de arroz sobre las características físicas y actividad química de la ceniza producida.

Salas *et al.* (1986a), presentan los estudios hechos en el Instituto Torroja, España, sobre las propiedades físico-químicas de la ceniza de cáscara de arroz obtenida por la combustión controlada en un horno piloto de 400 lts. de capacidad, y su empleo como adición en morteros. Salas *et al.* (1986b), estudian la influencia del tipo de cura y la cantidad de agua en hormigones con ceniza de cáscara de arroz.

Hwang y Wu (1989), presentan las investigaciones hechas en el National Institute of Technology, Taiwan, sobre las características físico-químicas de cenizas producidas con diferentes temperaturas, hidratación, característica y microestructura de pastas de cemento con diferentes relaciones agua/cemento y porcentajes de ceniza de cáscara de arroz.

Posteriormente, Boateng y Skeete (1990), presentan las investigaciones hechas en el Institute of Applied Science and Technology, Turkeyen, Guyana, sobre la actividad puzolánica de la ceniza obtenida con cáscara de arroz quemada en un pequeño incinerador (capacidad aproximadamente 50-60 kg de arroz).

Todos estos trabajos mencionados representan las publicaciones más importantes de los años 70, 80 y 90, en el empleo de la ceniza de cáscara de arroz como material cementiceo suplementario. Según Mehta (1992), en la década del 80 hay una disminución en el número de trabajos publicados sobre el asunto en relación a la del 70, pero las variadas formas de aprovechamiento de la cáscara de arroz y de la ceniza de cáscara de arroz continúa siendo tema de conferencias internacionales tales como:

- UNIDO/Conference on Rice Processing, Madras-India, 1971;
- Rice By-Products Utilization, Valencia-Espanha, 1974;

- UNIDO/ESCAP/RCTT/ Workshop on Rice Husk Ash Cement, Peshawar-Pakistan, 1979;
- ESCAP/RCTT/Workshop on Rice Husk Ash Cement, New Delhi, 1981;
- WSJoint Symposium on the Use of Vegetable Plants and their Fibres as Building Material, Baghdad-India, 1986;
- Vegetable Plants and their Fibres as Building Materials, Salvador-Brasil, 1990.

Estos eventos permitieron difundir los avances en relación a las alternativas para la utilización de este producto en algunos sectores industriales y principalmente en la industria de la construcción.

En la década de los 90, a nivel internacional, Mehta (1992) presenta una revisión de las características físico-químicas de la cáscara de arroz y de los efectos de las condiciones de combustión en las propiedades puzolánicas de la ceniza obtenida, también los resultados de exhaustivas investigaciones en el empleo de ceniza de cáscara de arroz como material cementicio suplementario y una revisión de estudios recientes en las propiedades de cementos y hormigones que contienen ceniza de cáscara de arroz.

Por estos años, Kajornchea, Appunnagam y Stewart (1992), estudiaron diferentes aspectos del empleo de ceniza de cáscara de arroz en hormigón compactado a rodillo (roller compacted concrete). Por su parte Malhotra (1993), coordinador del Advanced Concrete Technology Program, CANMET, Canadá, realizó una revisión de los efectos producidos por diferentes puzolanas empleadas en el hormigón, e incluyó en este trabajo la ceniza de cáscara de arroz. Del mismo modo Zhang, Lastra y Malhotra (1996), presentaron los estudios hechos en pastas y hormigones con adición de ceniza de cáscara de arroz sobre algunos aspectos de la hidratación y microestructura de la zona de interfase entre el agregado y la pasta. Los mismos investigadores analizaron hormigones con ceniza de cáscara de arroz obtenida por combustión controlada sobre algunos aspectos relativos a propiedades mecánicas y durabilidad.

En la región, estos avances a nivel internacional se reflejan en los estudios promovidos en Brasil, noveno productor mundial de arroz, donde el aprovechamiento de la ceniza de cáscara de arroz como material suplementario de cementos y hormigones resulta de alto interés y motivo de diversas investigaciones cuyos resultados fueron publicados en los últimos años (Cincoto (1988, 1990); Guedert (1989); Farias (1990); Isaia (1995, 1996); Silveira (1996, 1997); Prietto *et al.* (1996); Santos (1997); Prudencio y Santos (1997); Santos *et al.* (1999); Asparyk (1999); Ferreira (1999); y otros).

En el Uruguay, la temática ha sido abordada a través de los estudios iniciados por la investigadora responsable del presente proyecto, incluyendo estudios de utilización de CCA en cementos y hormigones desde 1996; empleando primeramente CCA amorfa, obtenida mediante combustión controlada con la patente de Mehta (1994). Esta ceniza fue enviada desde Estados Unidos y sobre ella se estudió su influencia en las propiedades mecánicas de hormigones hasta junio del 2000, y se realizó análisis comparativos con CCA residual uruguaya (que no es obtenida mediante combustión controlada y presenta una composición de 39 % de sílice amorfa y el resto cristalina). Estos trabajos demostraron la factibilidad de su empleo para los usos estudiados.

Algunos de los principales estudios finales de esta década y sus aportes permiten puntualizar los siguientes aspectos:

La ceniza de cáscara de arroz es una adición mineral según Rilem (1988), Mehta y Monteiro (1994), Malhotra y Mehta (1996) y según su origen varían sus características; si es obtenida mediante combustión controlada es una puzolana altamente reactiva, amorfa, mientras que si no es obtenida por combustión controlada es poco reactiva, cristalina.

Diversos trabajos (Santamaria, 1983; Malhotra y Mehta, 1996; Mehta, 1989; Isaia, 1995, 1996; Ferreira, 1999; entre otros) relatan los beneficios que la utilización de adiciones minerales promueven en la resistencia mecánica y en la durabilidad del hormigón; sobre el último

de estos aspectos, dichas adiciones tienen influencia benéfica con relación a la porosidad y permeabilidad. Algunos de estos aspectos son favorecidos por los efectos físicos asociados con el tamaño de las partículas, generalmente, mas finas que las del cemento Portland, y otros por las reacciones puzolánicas y cementicias.

Según Mehta (1993), desde el punto de vista de la permeabilidad y durabilidad, los efectos de la reacción puzolánica son, probablemente, mas importantes en hormigón que en la pasta de cemento endurecida, pues la permeabilidad del hormigón es mucho mayor que la de la pasta de cemento debido a las microfisuras de la zona de transición.

Isaia (1995), comenta que la acción química vía reacciones puzolánicas refuerza la acción física, segmentando en mayor grado los poros y refinando, a medida que aumenta la edad, los granos de hidróxido de calcio.

Raveendran *et al.* (1995), realizan estudios sobre la madera y otros doce tipos de biomasa dentro de los que se encuentra la cáscara de arroz. Para ello se compararon muestras de biomasa naturales, sin tratar y muestras tratadas, donde el tratamiento consistía en una desmineralización, mediante inmersión en 10 % HCl a 60 °C durante 48 horas y en el caso de las muestras de alto contenido de sílice, como la cáscara de arroz inmersión adicional en 5 % NaOH a 90 °C por una hora y posterior impregnación con cloruro de potasio y cloruro de zinc.

Como resultado se pudo comprobar que la incineración aumentó la volatilidad, la temperatura inicial de descomposición y la tasa de pirólisis, con aumento en el rendimiento de carbón, debido a su alto contenido de lignina, potasio y zinc, para el caso de la cáscara de arroz.

Mansaray y Ghaly (1998), analizan la degradación térmica de cuatro tipos de cáscara de arroz, mostrando que la misma es proporcional al contenido de celulosa.

Natarajan (1998), estudia la temperatura inicial de aglomeración (a partir de la cual comienza la cohesión de las partículas de ceniza) para el caso de cuatro

residuos agroindustriales (entre ellos la cáscara de arroz), empleados como fuentes de generación de energía aplicando el sistema de lecho fluidizado que permite mayor aprovechamiento del combustible y una mejor transferencia del calor producido durante la combustión. Concluye que el valor de la temperatura inicial de aglomeración para el caso de la cáscara de arroz, fue algo mayor de 1000 °C. Este alto valor indica que la cáscara puede ser empleada y aprovechada para generación de energía empleando el sistema de lecho fluidizado.

Cabe observar que en Pelotas, Rio Grande Do Sul, se están empleando hornos de lecho fluidizado para quemar cáscara de arroz, desde el año 1998. Este sistema es más económico que los planteos patentados por Metha, pero para lograr mantener la temperatura de combustión es necesario ir a temperaturas muy altas, como muestra el trabajo de Natarajan, lo cual hace que la ceniza obtenida no sea amorfa.

Stroeven *et al.* (1999), producen en laboratorio diferentes ceniza de cáscara de arroz, quemando a temperaturas de 350, 400, 500 y 600 °C durante 67, 24, 20 y 6 horas. Luego proceden a su molienda y estudian su cristalinidad para elaborar posteriormente morteros de baja resistencia mezclando ceniza con Cemento Portland, ceniza con cal o los tres materiales como material ligante, más arena y Hormigones de alta resistencia. Obtuvieron para los morteros de baja resistencia con ceniza (50 % Ceniza, 50 % cemento) valores máximos de 10.38 MPa a 28 días y para los hormigones valores superiores a 64.1MPa a idéntica edad.

Yoshiyuki Shinogi y Yutaka Kanri (2003), proponen la pirólisis como tecnología para el tratamiento de los residuos, analizando técnicas para la disposición y el reciclado de: bagazo de caña y cáscara de arroz, residuos animales, residuos humanos (lodos municipales tratados). Se les aplica pirólisis entre 250 y 800 °C en containeres cerrados y estudian propiedades físicas (rendimiento, superficies específica, densidad) y propiedades químicas (total de carbón, total de nitrógeno PH carbón fijado, contenido de ceniza y volatilidad), con el fin de comparar las diferencias entre las

propiedades de los cuatro residuos. Los resultados obtenidos mostraron que:

- 1) la superficie específica, el total de carbón, el contenido de ceniza y el pH se incrementan cuando se incrementa la temperatura de carbonización,
- 2) el rendimiento de la carbonización decrece con el aumento de temperatura,
- 3) la densidad de producto no fue afectado por la temperatura,
- 4) el origen del material tiene considerable influencia sobre las propiedades físicas y químicas del producto carbonizado.

Della *et al.* (2002), desarrollan un método para la obtención y caracterización de ceniza de cáscara de arroz con alta superficie específica, estudiando temperatura y tiempo de quema.

Se quemaron muestras en horno eléctrico a temperaturas de 400, 500, 600 y 700 °C durante 1, 3 y 6 horas, con una tasa de incremento de temperatura de 10 °C/min. Que posteriormente fueron molidas. Los resultados obtenidos mostraron que para las muestras de 400 °C por 6 h, 500 °C por una, tres y cinco horas se observa una incipiente cristalización (cristobalita). Las muestras quemadas a 700 °C durante seis horas poseen la mayor cantidad de sílice y resultaron amorfas. Si se vuelve a quemar la ceniza para remover el carbón, se produce la cristalización.

### 2.2.3 Tendencias actuales

Según Legrand (1998), debido a que el costo de la producción de ceniza de cáscara de arroz con sílice amorfa es muy alto, se está desarrollando como alternativa la obtención de sílice amorfa mediante pretratamiento químico a la cáscara de arroz.

Un primer antecedente en este campo puede encontrarse en Tanaka *et al.* (1986) quienes desarrollaron una patente para la obtención de cristales de carburo de silicio a partir de cáscara de arroz pretratada en soluciones de ácido (5N y 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl y HNO<sub>3</sub>.) y luego incinerada. Observaron que el pretratamiento confiere alta pureza a los cristales.

Yalçın y Sevinç (2000), analizan el potencial y las limitaciones de la ceniza de cáscara de arroz como material para obtener sílice pura activada. Esta sílice es obtenida mediante el tratamiento previo y posterior de ceniza de cáscara de arroz en lixiviado en HCl, NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e incinerada a 600 °C en atmósfera estática o con corriente de aire (aire, argón y oxígeno). Obtuvieron una distribución de partículas en el rango de 0,030 a 100 µm. La estructura de la sílice obtenida fue amorfa. La superficie específica alcanzó valores de 321 m<sup>2</sup>/g, y el valor del diámetro de poros 0,0045 µm, con un volumen de poros de 4,7297 cm<sup>3</sup>/g. La pureza de la sílice fue del orden de 99,66 % SiO<sub>2</sub>. Concluyen que es posible obtener sílice pura y amorfa con alta superficie específica de la ceniza de cáscara de arroz, mediante pretratamiento ácido. La sílice obtenida de la ceniza de cáscara de arroz procedente de la cáscara tratada en ácido HCl presenta una distribución homogénea de partículas en relación a otras muestras. Según los autores este producto puede ser utilizado para diferentes objetivos como ser el de absorbente o soporte de catalizador.

Krishnarao *et al.* (2001), estudiaron el efecto de tres variables: pretratamiento con ácido, temperatura de quema y velocidad de aumento de temperatura en la obtención de la ceniza de cáscara de arroz.

Observaron que cuando la cáscara de arroz es sometida a un tratamiento con ácido el principal componente que es la celulosa es reducida y el carbón obtenido por la quema es negro debido a la remoción del oxígeno. Las proteínas de la cáscara son reducidas a aminoácidos y la celulosa de gran peso molecular es lixiviada.

Con el pretratamiento las impurezas (mayormente potasio) de la cáscara son reducidas, esto acelera la fijación del carbón a la ceniza. Observaron que el óxido de potasio acelera la cristalización de la sílice amorfa a cristobalita en las cenizas sin pretratamiento.

Basados en estos antecedentes Japón ha promovido en los últimos años el desarrollo de investigaciones en laboratorio sobre posibles pretratamientos a la cáscara de arroz a los efectos de que con

ello cualquier tipo de quema que se le aplique produzca una ceniza amorfa la cual no sea perjudicial para la salud humana Feng *et al.* (2003) y Feng *et al.* (2004). En el capítulo siguiente se desarrolla las alternativas propuestas por estos autores en el marco del presente proyecto de investigación.

Tzong-Horng (2004), analiza la carbonización y combustión de cáscara de arroz tratada en ácido bajo condiciones no isotérmicas y estudia las propiedades de dos clases de polvo: polvo de carbón/sílice y sílice puro obtenidos. Analiza además la influencia de la velocidad en que se incrementa la temperatura en estos procesos. Estos polvos resultan excelentes materiales para la fabricación de productos cerámicos aplicados en piezas de ingeniería.

Estos estudios muestran que los valores de los diferentes componentes químicos metálicos presentes en la cáscara son eliminados por el tratamiento en ácido.

La formación de cristobalita (picos cristalinos) se da hacia los 800 °C cuando se quema en horno común (al aire), mientras que cristobalita y tridimita aparecen a los 1150 °C.

Della y Hotza (2006), analizan las características de sílice obtenidos de dos procesos: lixiviación ácida en tres soluciones diferentes: 10 % HCl, 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y mezcla de 10 % HCl + 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en partes iguales en volumen y posterior quema de la cáscara de arroz, así como posterior quema de ceniza de cáscara de arroz. Caracterizan los productos obtenidos según color, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopio de barrido, medida colorimétrica y superficie BET.

Observaron que el ataque del ácido es útil para eliminar impurezas (especialmente potasio y sodio que interfieren en la superficie específica de la partícula) y disminuir la granulometría de la ceniza obtenida.

Salas *et al.* (2009), estudian el pretratamiento químico (en ácido clorhídrico 1N) de la cáscara de arroz antes de la quema y comparan los resultados con la sílice fume. Los estudios permitieron observar que la ceniza obtenida de cáscara

pretratada era altamente amorfa, con gran área específica y actividad puzolanica

Se compararon las propiedades en estado fresco y endurecido del hormigón de alto desempeño fabricado con diferentes porcentajes de ceniza de cáscara de arroz sílice fume, encontrando que la reactividad de ambas es equivalente y el desempeño de los hormigones es comparable.

## 2.3 CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ DERIVADA DE LA PRODUCCIÓN ARROCERA NACIONAL

### 2.3.1. Datos estadísticos de producción arroceras nacional

En Uruguay, la producción arroceras se enmarca en el desarrollo regional integrado también por los Estados de Río Grande do Sul y Santa Catarina en Brasil y las Provincias de Entre Ríos y Corrientes en Argentina, representando un área global de siembra aproximada de 1.429.000 ha.

El territorio nacional se divide en tres zonas: centro, este y norte, integrados respectivamente por los departamentos de Tacuarembó, Durazno, Rivera y Cerro Largo; Cerro Largo este, Treinta y Tres, Lavalleja y Rocha; y Artigas, Salto y Paysandú. La Figura 1 indica estas tres zonas, señalando además la existencia de zonas menores donde también se cultiva este cereal.

La evolución de la superficie de cultivo, producción y rendimiento en nuestro país, para los últimos años a partir de 1997, se muestra en la Figura 2.

Para la zafra 2010/2011 se estima que el área de sembrado alcanzó unas 195.000 ha, de las cuales se habrían obtenido aproximadamente 1.462.500 toneladas de arroz, fundamentalmente de las variedades El paso 144, Tacuarí y Olimar, representando un rendimiento medio de 7,5 ton arroz/ha.

Las características de las diferentes variedades de arroz mencionadas anteriormente responden, de acuerdo a la

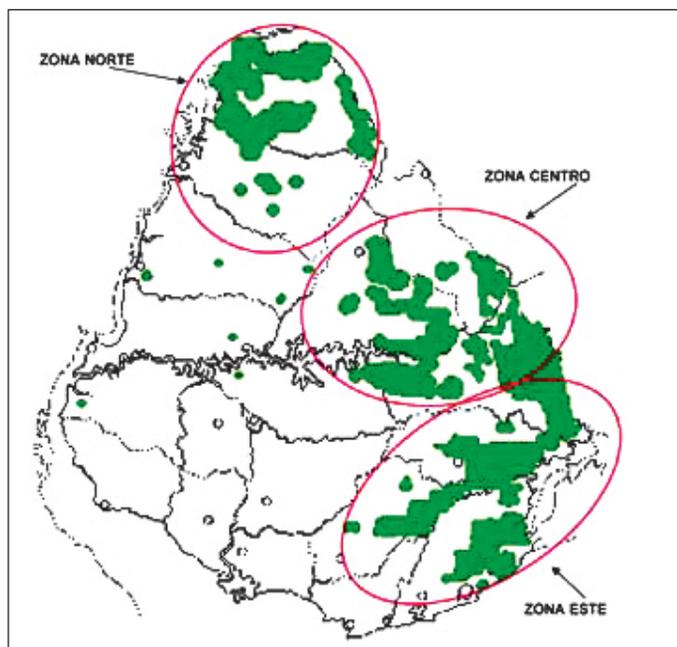


Figura 1. Zonas arroceras del Uruguay (fuente: www.aca.com.uy).

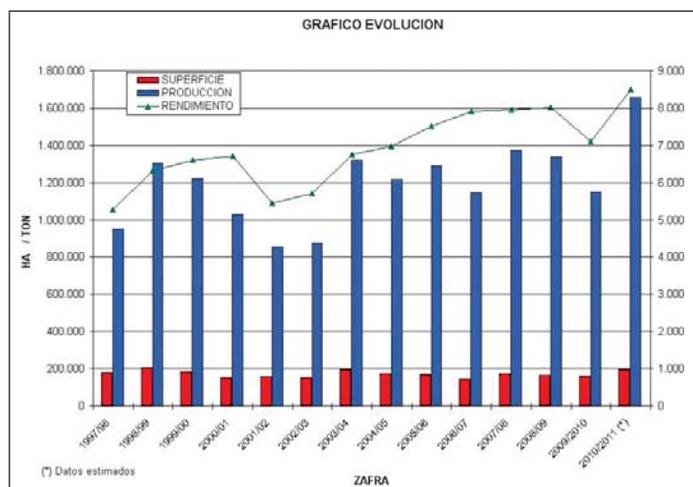


Figura 2. Gráfico de evolución de superficie, producción y rendimiento en nuestro país. Fuente: www.aca.com.uy).

descripción general ofrecida por la Asociación de Cultivadores de arroz del Uruguay a:

**EL PASO 144.** Variedad tropical de alto rendimiento y ciclo largo, plantas bajas de alto macollaje, hojas erectas y pilosas. Sus granos son largos, de cáscara clara. Debido a su susceptibilidad a fríos en la etapa reproductiva, debe sembrarse temprano, hasta mediados de noviembre. Es una variedad pública lanzada por el CIAAB en 1986 y actualmente ocupa el 74 % del área total.

**INIA TACUARÍ.** Esta variedad es precoz, con plantas bajas y erectas, granos de cáscara clara sin pilosidad y buena calidad molinera y culinaria. Se ha destacado por su alto potencial de rendimiento en un amplio rango de fechas de siembra, con muy buena tolerancia a bajas temperaturas en la etapa reproductiva. Fue la primera variedad local de calidad «americana» de alto rendimiento, igualando el potencial de la variedad El Paso 144. INIA Tacuarí fue lanzada en 1992 y es una variedad protegida que se utiliza en el 18 % del área total.

**INIA OLIMAR.** Esta nueva variedad tropical supera el rendimiento de las demás variedades disponibles en 12 %. También muestra baja incidencia de granos yesados y menor susceptibilidad al desgrane natural que las demás variedades tropicales. Su ciclo es una semana más corto que el de El Paso 144, manteniendo su buen vigor inicial y alto macollaje, con hojas erectas y pilosas. Sus granos son pesados y pilosos, con calidad culinaria similar a la de El Paso 144. INIA Olimar fue lanzada en 2002 como variedad protegida y en la zafra se cultivó exclusivamente en semilleros, ocupando 2 % del área total.

### 2.3.2 Obtención de la cáscara y de la ceniza de cáscara de arroz

La elaboración del arroz, transforma el arroz obtenido inicialmente con cáscara a través de las siguientes etapas:

1. Pre-limpieza: se obtienen- piedras-pajas-semillas-tierra-metales (1% en peso de la materia prima).
2. Descascarado: se obtiene cáscara de arroz (20 % en peso del arroz).
3. Pulido: productos que se obtienen: arroz blanco y afrechillo (residuo con valor comercial).
4. Abrillantado: se obtiene arroz brillante (pulido con glucosa y talco).
5. Parboilizado (opcional).

Como resultado de lo presentado, y teniendo en cuenta los valores de producción arroceras nacional, puede inferirse que la producción de arroz en Uruguay genera importantes volúmenes de cás-

cara de arroz residuales (aproximadamente 290.000 toneladas/año) Este volumen de residuo permanece en el territorio nacional y plantea serios problemas de acumulación.

Las alternativas actualmente en ejecución para su eliminación están orientadas mayormente a su quema sin combustión controlada, aprovechando su capacidad calorífica en el proceso de parboilizado del arroz (ARROZ URUGUAYO S.A.) o para la generación de energía eléctrica (GALOFER S.A.). La ceniza actualmente obtenida a partir del primero de los procedimientos es derivada hacia terrenos especialmente dispuestos para ese fin, luego de ser retirada de la boca de la caldera mediante una corriente de agua.

## 2.4 BIBLIOGRAFÍA

- AITCIN, P.C.** 2000. Concreto de alto desempenho, . Ed. PINI, 1a. Edição, 2000, São Paulo, Brasil.
- AL-KHALAF, M.N.; YOUSIFT, H.A.** 1984. Use of rice husk ash in concrete. The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, vol.6, n.4, p.241-248.
- ASPARYK, N.P.** 1999. Investigacao dos mecanismos da reacao alcali-agregado – efeito da cinza de casca de arroz e da sílica activa. Dis. (Maestria), Curso de Mestrado en Eng. Civil da Universidade Federal de Goiás (Brasul), p. 257.
- BOATENG, A.A.; SKEETE, D.A.** 1990. Incineration of rice hull for use as cementitious material: the Guyana experience. Cement and Concrete, vol.20, pp.795-802.
- BRUNAUER, S.; COPELAND, L.E.** 1964. The chemistry of concrete. Scientific American, vol.210, No. 4, pp.81-92.
- CHOPRA, M.** 1979. Utilization of Rice Husk for Making Cement and Cement-like Binders. In: ESCAP/RCTT Workshop on Rice Husk Ash Cement, Peshawar, Pakistan, pp.135-149.
- CINCOTTO, M.A.; AGOPYAN, V.; JOHN, V.M.** 1990. Optimization of Rice Husk Ash Production. In: Vegetable Plants and their Fibres as Building Materials. RILEM SYMPOSIUM, Salvador, Bahia, Brasi. Proceedings. H. S. SOBRAL, pp.334-342.
- CINCOTTO, M.A.; KAUPATEZ, R.M.Z.** 1988. Seleção de materiais quanto á atividade pozoalânica. Tecnologia de Edificações, Pini, São Paulo, pp.23-26.
- COOK, D.J.; PAM, R.P.; DAMER, S.A.** 1976. The behaviour of concrete and cement containing rice husk ash. Proceedings: Conference on Hydraulic Cement Pastes. Cement and Concrete Association, London, pp.268-282.
- COOK, D.J.** 1986. Rice Husk Ash. Concrete Technology and Design, Vol.13, Surrey University Press, London, pp.171-196.
- COOK, D.J.; SUWANVITAYA, P.** 1981. Rice Husk Ash Based Cements - A State-of-the Art Review. In: ESCAP/RCTT Workshop on Rice Husk Ash Cement, New Delhi, (apud Mehta, 1992).
- DELLA, V.; HOTZA, D.** 2006. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. Quim Nova, Vol 29, Nº 6. Brasil. pp. 1175-1179.
- DELLA, V., et al.** 2002. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. Materials Letters 57, pp. 818-821.
- FARIAS, J.A.** 1990. Cimento para alvenaria utilizando cinza de casca de arroz. Porto Alegre, p. 91. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FENG, Q., et al.** 2003. Study of Thermal Decomposition Process of Raw and Hydrochloric Acid Treated Rice Husk. Hachinohe Institute of Technology. pp. 67-74.
- FENG, Q., et al.** 2004. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. Cement and Concrete Research 34. pp. 521-526.
- FERREIRA, A.A.** 1999. Concreto de alto desempenho com adicao de cinza de casca de arroz: avaliacao de propriedades relacionadas com a durabilidade. Dis. de Maestria, Universidad Federal de Rio Grande do Sul, Brasil, p.154.
- GUEDERT, L.O.** 1989. Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da cinza de casca de arroz como material pozoalânico. Florianópolis, p.147. Dissertação (Mestrado em Engenharia).

Programa de pós-graduação em Engenharia de Produção.

- HARA, N., et al.** 1989. Hydrothermal Reactivity of Rice Husk Ash and its Use for Calcium Silicate Products. In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 1989, Trondheim, Norway. Proceedings. CANMET, ACI SP-114, pp.499-516.
- HOUSTON, D.F.** 1972. Rice Hulls. In: Rice: Chemistry and Technology. American Association of Cereal Chemists (AACC), USA, pp.301-352.
- HWANG, L.; WU, S.** 1989. Properties of Cement Paste Containing Rice husk Ash. In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Trondheim, Norway. Proceedings. CANMET, ACI SP-114, pp.733-762.
- ISAIA, G.C.** 1995. Efeito de Misturas Binarias e Ternarias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: Um Estudo de Durabilidade com Vistas a Corrosão de Armaduras. São Paulo. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- ISAIA, G.C.** 1996. Efeito sinérgico de misturas ternárias de cinza volante, cinza de casca de arroz e microsilica na durabilidade do concreto de alto desempenho. In: International Congress on High Performance Concrete, and Performance and Quality of Concrete Structures. Anais. Florianópolis, pp.578-589.
- JAMES, J.; RAO, M.S.** 1986. Reactivity of rice husk ash. Cement and Concrete Research, Vol.16, pp.296-302.
- KAJORNCHAPPUNNGAM, S.; STEWARD, D.F.** 1992. Rice Husk Ash Un Roller Compacted Concrete. Concrete International, pp.38-44.
- KAPUR, P.C.** 1992. Tube-in-Basket Rice Husk Burner for Producing Energy and Reactive Rice Husk Ash. In: ESCAP/RCTT Workshop on Rice Husk Ash Cement, New Delhi, Proceedings. 1981 (apud Mehta, 1992).
- KRISHNARAO, R.V. et al.** 2001. Studies on the formation of blacks particles in rice husk silica ash. Journal of the European Ceramic Society 21. pp. 99-104.
- LEGRAND, P.** 1998. The surface properties of silicas. John Wiley & Sons, p. 470.
- MALHOTRA, V.M.** 1993. Fly ash, Slag, Silica Fume, and Husk Ash in Concrete: A review. Concrete International. pp.23-28.
- MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K.** 1996. Pozzolanic and Cementitious Materials. Advances in Concrete Technology, vol. 1, Gordon and Breach Publishers, Canada.
- MANSARAY, K.G.; GHALY, A.E.** 1998. Thermal degradation of rice husk in nitrogen atmosphere. Bioresource technology 65. Great Britain. pp. 13-20.
- MEHTA, P.K.** 1975. Rice Hull Ash Cement. High-Quality, Acid Resisting. ACI Journal, v.72, n.5, pp.235-236.
- MEHTA, P.K.** 1978. Siliceous Ashes and Hydraulic Cements Prepared Therefrom. Belgium Patent 802909, July 1973; U.S. Patent, 4105459.
- MEHTA, P.K.** Properties of Blended Cements made from Rice Husk. ACI Journal, vol.71, n.9, 1977, p.440-442
- MEHTA, P.K.** 1983. Technologies alternatives for the use of rice husks. Journal of appropriate technology, v.9, n.4, pp.7-9
- MEHTA, P.K.** 1989. Pozzolanic and cementitious by-products in concrete. Another look. In: International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, 3., Trondheim, Norway. Proceedings. Detroit: American Concrete Institute. v.2, pp.1-44 (ACI Special Publication, 114).
- MEHTA, P.K.** 1992. Rice Husk Ash - A unique supplementary cementing material. In: Advances in Concrete Technology, Athens, 1992. Proceedings. Ontario: CANMET, 2a. edição, pp.419-443.
- MEHTA, P.K.** 1994. Highly durable cement products containing siliceous ashes. United States Patent Number 5,346,548. p.15.
- MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M.** 1994. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. Ed. PINI, 1a. Edição. São Paulo, Brasil.
- MEHTA, P.K.; PIRTZ, D.** 1978. Use of Rice Hull Ash to Reduce Temperature in High-Strength Mass Concrete. ACI Journal, vol.75, n.2.
- MEHTA, P.K., PITT, N.** 1977. A new process of rice husk utilization. In: International Conference on the Utilization of Rice By-Products, Valencia, Spain, 1974. Proceedings. Valencia: IATA p.45-58.
- MEHTA, P.K.; POLIVKA, M.** 1975. Sulfate Resistance of Cement Concretes. In:

- Simposium on Durability of Concrete. Proceedings. American Concrete Institute, Detroit, pp.367-379 (SP 47-17).
- MEHTA, P.K.; POLIVKA, M.** 1976. Use of Highly Active Pozzolans for Reducing Expansion in Concrete Containing Reactive aggregate. *Living with Marginal Aggregates*, ASTM STP 597, pp.25-36.
- NATARAJAN, E., et al.** 1998. Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification. *Biomass and Bioenergy*. Vol 15, Nº 2. Great Britain. pp 163-169.
- PITT, N.** 1976. Process for preparation of siliceous ashes. U.S. Patent 3959007.
- PRAKASH, B.** 1979. Ash as a Rural Industry - Potential and Problems. In: ESCAP/RCTT Workshop on Rice Husk Ash Cement, Peshawar, Pakistan, pp.158-161.
- PRIETTO, P.D.M.; XAVIER, A.C.O.; NUNEZ, W.P.; SILVEIRA, A.A.** 1996. Estudo da Influencia da Adição de Cinza da Casca de Arroz na Perda da Resistência com a Demora na Compactação em um Solo Estabilizado com Cimento Portland. In: 30a. Reunião Anual de Pavimentação. Salvador, Bahia 3.
- PRUDENCIO, J.R., SANTOS, S.** 1996. Influencia do grau de moagem na pozolanicidade da cinza da casca de arroz. In: Reciclagem e Reutilização de Resíduos como materiais de construção, Workshop. USP - São Paulo, SP, pp.53-62.
- RAVEENDRAN, K., et al.** 1995. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*. Vol 74, Nº 12. Great Britain. pp. 1712-1822.
- RILEM TECHNICAL REPORTS.** 1998. Final Report: Siliceous by-products for use in concrete. *Materials and Structures*, vol.21, No.121, pp.69-80.
- RODRÍGUEZ DE SENSALE, G.P.** 2000. Estudio comparativo entre las propiedades mecánicas de hormigones de alta resistencia y convencionales con ceniza de cáscara de arroz. Porto Alegre, p 200. Tesis (Doutorado) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Rio Grande do SUL.
- RODRÍGUEZ DE SENSALE, G.P.** 2003. High Performance Concrete with Residual Rice-Husk Ash, in *Role of Concrete in Sustainable Development*, ISBN: 0 7277 3246 1; Editors Ravindra K. Dhir, Moray D. Newlands and Kevin A. Paine, Published by Thomas Telford Ltd., London, pp. 255-264.
- RODRÍGUEZ DE SENSALE, G.P.** Properties of High Strength/High Performance Concretes with Rice-Husk Ash, *Proceedings of the 6th International Symposium on Utilization of High Strength/High Performance Concrete*, vol. 2, pp.909-920, Leipzig, Alemania
- SALAS, A., et al.** 2009. Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete. *Cement and Concrete Research*. pp. 773-778.
- SALAS, J.; GOMES, G.; VERAS, J.** 1986. Hormigones con ceniza de casca de arroz (R.H.A.): Influencia del curado y del agua de amasado. *Informes de la Construcción, IETCC, Madrid*, vol.38, No. 385, pp. 31-41.
- SANTAMARIA, F.S.** 1983. Las puzolanas y el ahorro energetico en los materiales de construccion. *Materiales de Construccion*, n.190-191, pp.69-84.
- SANTOS, S.** 1997. Etudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos. Florianopolis, p.133. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.
- SILVEIRA, A., DAL MOLIN, D.** 1995. Adição de microssilica e cinza de casca de arroz com vistas à durabilidade de concretos. In: XII Reunião Técnica Dra. Haydee V. Amandola. *Proceedings. Asociacion Argentina de Tecnologia del Hormigon*, Argentina, pp.221-228.
- SILVEIRA, A.A.** 1996. A utilização de cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos. Porto Alegre, p. 139. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- STROEVEN, P., et al.** 1999. Ash of vegetable waste used for economic production of low to high strength hydraulic binders. *Fuel* 78. Great Britain. pp. 153-159.

- TZONG-HORNG LIOU.** 2004. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. *Carbon* 42. pp. 785-794.
- YALCIN, N.; SEVINC, V.** 2001. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International* 27. pp. 219-224.
- YAMAMOTO, Y.; LAKHO, S.M.** 1982. Production and Utilization of Active Rice Husk Ash As A Substitute for Cement. *Proceedings of Japan Soc. of Civil Engineers*, n.322, pp.157-166.
- YOSHIYUKY SHINOGI y YUTAKA KANRI.** 2003. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresource technology* 90. Great Britain. pp. 241-247.
- ZHANG, M.H., LASTRA, R., MALHOTRA, V.M.** 1996. Rice-husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 26, n.6, pp.963-977.

Gemma Rodríguez de Sensale<sup>1</sup>,  
Carola Romay<sup>1</sup>,  
Stela Sabalsagaray<sup>1</sup>,  
Francis Costa<sup>1</sup>,  
Soledad Rodríguez<sup>2</sup>,  
Alejandra Benítez<sup>2</sup>,  
Enrique Dalchiele<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ensayo de Materiales,  
Facultad de Ingeniería.

<sup>2</sup>Instituto de Ingeniería Química,  
Facultad de Ingeniería.

<sup>3</sup>Instituto de Ingeniería Física,  
Facultad de Ingeniería.

### 3. PRETRATAMIENTO DE LA CÁSCARA DE ARROZ PARA OBTENCIÓN DE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ AMORFA

En este capítulo se trata primeramente lo relativo a la temática de pretratamiento de la cáscara de arroz, los antecedentes en relación a este y el planeamiento de la investigación experimental realizada en el Proyecto FPTA 285. Se presentan los resultados obtenidos, se hace una discusión en relación a ellos y se evalúa la solución finalmente adoptada para el pretratamiento de la cáscara de arroz.

En segundo lugar se trata la temática de la neutralización de los residuos resultantes del proceso de pretratamiento.

Se estudia la aplicación a nivel de empresa y se presentan las conclusiones correspondientes a todo el proceso.

Finalmente se indican referencias bibliográficas correspondientes al capítulo.

#### 3.1. PRETRATAMIENTO

##### 3.1.1 Antecedentes

El proceso de pretratamiento de la cáscara de arroz tiene como objetivo permitir obtener con cualquier método de quema, una ceniza de cáscara de arroz de características amorfas. Esta condición resulta de gran importancia de acuerdo a los efectos negativos que su composición cristalina tiene en el medio ambiente y la salud humana (Legrand, 1998), como se ha visto en el capítulo anterior.

Diferentes investigadores han estudiado diversos pretratamientos, determi-

nando la efectividad y efectos de los mismos a través del análisis de la composición de las cenizas de cáscara de arroz que resultan de la quema de la cáscara pretratada.

Autores como Della, Hotza (2006), Feng (2003, 2004) y Tzong-Horng (2004), en particular, han profundizado en el pretratamiento con ácido clorhídrico, señalando que este tipo de pretratamiento permite eliminar las impurezas presentes en la cáscara, las cuales obedecen a las características del suelo donde fue plantado el arroz y al empleo de fertilizantes, de los que derivan principalmente el sodio y el potasio. Del mismo modo y de acuerdo a sus estudios establecen que el pretratamiento en ácido clorhídrico reduce el tamaño de las partículas de sílice que componen la ceniza de cáscara de arroz.

Krishnarao *et al.* (2001), analizan la eliminación de las impurezas a través del estudio del color de la ceniza de cáscara de arroz, dado que el color negro de la misma se debe a la presencia del carbón fijado por la presencia de impurezas de potasio. Esto permite establecer el efecto del pretratamiento en ácido clorhídrico que para los autores corresponde a una disminución del contenido de carbón cuando la quema de la cáscara se da a bajas temperaturas.

Asimismo Feng (2003), ha determinado que a través del pretratamiento en HCl la actividad puzolánica de la ceniza de cáscara de arroz es estabilizada y mejorada y se reduce la sensibilidad de la ceniza al proceso de quema en relación

al tiempo de exposición a la temperatura. En condiciones determinadas de quema (temperatura menores a 1000 °C, tiempos de quema de 4 horas), este pretratamiento permite suavizar los picos cristalinos de la ceniza de cáscara de arroz.

Wasana Khongwong *et al.* (2005), realizaron por su parte pretratamientos en tres soluciones diferentes: sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), ácido clorhídrico (HCl) y la combinación de ambos. Algunos de los resultados obtenidos por estos autores les permiten afirmar que tanto con pretratamiento en HCl como en  $\text{FeSO}_4$  se incrementa el área específica de la cáscara de arroz y los contenidos de carburo de silicio, sílice y carbón resultan muy similares.

Fernandes Pouey (2006), estudió diferentes pretratamientos químicos, citados en bibliografía, a los efectos de minimizar los efectos negativos de las cenizas de cáscara de arroz obtenidas habitualmente en Brasil, obtener alto porcentaje de sílice amorfa y emplearlas en la producción de cemento compuesto y/o puzolánico. Para ello empleó dos ácidos (HCl y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y una base (NaOH). Estudió diferentes concentraciones de HCl con diferentes tiempos de exposición de la cáscara de arroz al ácido, adoptó 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 3 % NaOH según Yalcin y Sevinc (2001), y pretratamiento sucesivo con los dos ácidos 20 %vol HCl y 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  según Souza *et al.* (2000). Los mejores resultados fueron obtenidos con solución de HCl.

De toda la bibliografía analizada, se pudo constatar que la mayor parte de las investigaciones realizadas emplearon para el pretratamiento de cáscara de arroz el ácido clorhídrico. Esto pone a disposición del presente Proyecto un bagaje de conocimientos previos útiles a los efectos de establecer la efectividad del mismo cuando se aplica a la cáscara de arroz nacional, motivo por el cual fue seleccionado como pretratamiento a estudiar en el Proyecto FPTA 285.

### 3.1.2 Planificación experimental

Dado que la mayor parte de la producción arrocerca del país corresponde al

arroz Paso 144, se trabajó con la cáscara de dicho arroz. La planificación de las actividades fue realizada siguiendo dos fases fundamentales que permitieron reproducir la ceniza de cáscara de arroz cristalina que se obtiene de forma industrial y analizar las variables que determinan los efectos del pretratamiento en ácido (3.1.2.1 y 3.1.2.2)

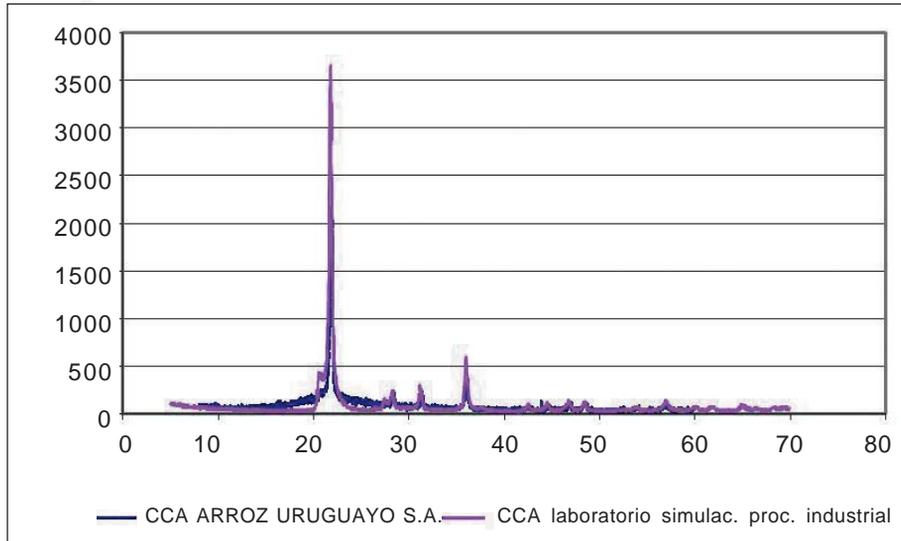
#### 3.1.2.1 Fase de reproducción de ceniza de cáscara de arroz cristalina

Para la definición de las características del pretratamiento se comenzó por realizar el ajuste del equipamiento disponible en el laboratorio del Instituto de Ensayo de Materiales de la Facultad de Ingeniería, con el objetivo de reproducir el proceso de obtención de ceniza de cáscara de arroz residual a la fecha de inicio del Proyecto, es decir con iguales condiciones que la que se obtiene industrialmente cuando es utilizada como combustible en las calderas durante el parboilizado del arroz.

Estos ajustes requirieron estudiar diferentes variables relacionadas con el equipo de quema, la temperatura, el tiempo de quema, el período y método de enfriamiento.

La incidencia de cada una de estas variables analizadas, fue evaluada a través de análisis de difracción por rayos X (DRX) de las cenizas obtenidas, analizando la presencia o ausencia de picos cristalinos.

Las condiciones de quema en laboratorio, finalmente establecidas para la reproducción de la ceniza de cáscara de arroz residual de iguales características a la que se obtiene a nivel industrial, determinaron un tiempo de quema de tres minutos a temperaturas de 1200 °C y método de enfriamiento rápido, exponiendo la ceniza a temperatura ambiente luego de culminado el período de quema. En la figura 1 se compara la difracción de rayos X (DRX) de la ceniza producida industrialmente con la obtenida finalmente en laboratorio, observándose coincidencia en los picos cristalinos entre ambas cenizas, aunque estos, en la ceniza obtenida en laboratorio, tienen ma-



**Figura 1.** Comparación de DRX de ceniza de cáscara de arroz producida industrialmente en ARROZ URUGUAYO S.A y obtenida en laboratorio.

yor intensidad, debido a las condiciones más severas de quema y enfriamiento.

### 3.1.2.2 Fase de definición de las variables del pretratamiento en ácido clorhídrico

Una vez obtenida en laboratorio la ceniza de cáscara de arroz residual se procedió al estudio de las variables que determinan las condiciones del pretratamiento en ácido clorhídrico:

- a) concentración de la solución,
- b) tiempo de exposición de la cáscara de arroz al ácido,
- c) incidencia de la agitación mecánica de la solución durante el pretratamiento.

Los criterios y valores estudiados para estas variables fueron:

- En relación a la concentración de la solución de HCl, fueron analizadas concentraciones de 1N HCl, como las que indica la bibliografía internacional y comparadas con concentraciones de 0,35 HCl y 1,75 HCl. El objetivo de estas variantes fue determinar la incidencia de la concentración en los resultados de acuerdo a los diferentes tiempos de exposición estudiados y las posibilidades de minimizar el consumo de ácido o reducir los tiempos de pretratamiento.

- En relación al tiempo de exposición de la cáscara a la solución ácido, fueron analizados valores de 1 h, 2 h, 4 h y 24 h, siguiendo los criterios y objetivos antes planteados.
- En relación a la incidencia de la incorporación de agitación mecánica durante la inmersión de la cáscara de arroz en la solución ácida fueron estudiadas 4 situaciones posibles, combinando velocidades de agitación de 50 rpm y 200 rpm, con tiempos de 20 y 40 minutos.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (24 °C), en un reactor batch. Posteriormente al proceso de agitación se realizaron mediciones de volumen de ácido escurrido y de agua de lavado y se procedió posteriormente a la quema y enfriamiento de la cáscara pretratada con agitación, caracterizándose la sílice de las mismas mediante métodos químicos analíticos implementados en el Proyecto (método gravimétrico de referencia que se basa en eliminar por volatilización con tetrafluoruro de silicio, la sílice que contiene una muestra, y cuantificar luego por diferencia peso). El método adoptado fue presentado por el grupo de investigación en química de los materiales (GIQUIMA) de la Universidad Politécnica de Valencia (Payá, Monzó, Borrachero, Mellado y Ordoñez) en 2001.

### **3.1.2.3 Fase de definición de eliminación de trazas de HCl y recambio de la solución**

Esta fase comprende el estudio de:

a) condiciones de eliminación de trazas de ácido de la muestra de cáscara de arroz luego de la inmersión en solución ácida,

b) evaluación de necesidad de recambio de la solución ácida.

Los criterios y valores estudiados para estas variables fueron:

- En relación a la eliminación de trazas de ácido en las muestras, previamente a la quema de las mismas, se analizó la efectividad del lavado en agua, estudiando la cantidad de lavados necesarios y tomando como criterio para ello que el agua del último lavado mantuviera un pH neutro, es decir no presentara trazas relevantes de ácido. Asimismo se estudió el tiempo necesario de permanencia de la muestra en el agua de lavado.
- En relación a la necesidad de recambio de la solución ácida se estudiaron los elementos que pueden perturbar su eficiencia en el pretratamiento, vinculados a la sedimentación de residuos y desarrollo de microorganismos que derivan de la propia cáscara y la formación de turbidez.

Cabe observar que para esta fase se operó con muestras de 300 g de cáscara de arroz, retenidas en una malla flexible, preparada especialmente para permitir el contacto de la cáscara con la solución durante su inmersión. La solución ácida fue preparada y mantenida durante el período de investigación en contenedores resistentes al ácido y periódicamente renovada. Fueron aplicadas tanto para la elaboración, manipulación como descarte, todas las medidas de seguridad vinculadas a los productos químicos involucrados. La relación en peso adoptada entre la solución de ácido y la cáscara de arroz fue de 16,7.

### **3.1.3 Resultados obtenidos y discusión**

#### **3.1.3.1 En relación a la concentración de solución de HCl y los tiempos de exposición**

De los resultados de las DRX de CCA obtenidas con diferentes concentraciones de HCl y tiempos de exposición, pudo concluirse que:

- A medida que aumenta el tiempo de exposición al pretratamiento, disminuye la intensidad de los picos cristalinos en la ceniza de cáscara de arroz analizada mediante DRX. Esto es válido para tiempos de exposición menores a 4 horas. Tiempos superiores (24 horas) no producen esta reducción.
- Para tiempos de exposición de 4 horas la reducción del pico cristalino de la ceniza de cáscara de arroz, analizada mediante DRX es mayor que para tiempos de 2 horas. En el caso de solución 0,35 HCl tiempos de 2 horas reducen el pico cristalino a la tercera parte aproximadamente del observado en la muestra de referencia. Con tiempos de 4 horas, la reducción del pico cristalino es de aproximadamente la sexta parte de la muestra de referencia, (en ningún caso significa la eliminación total del mismo). En el caso de 1 NHCl la reducción con 2 horas es de la mitad y con 4 horas es de dos terceras partes, aproximadamente.
- La concentración de 1 NHCl y 1,75 NHCl muestran una efectividad similar y superior a la concentración de 0,35 NHCl para los mismos tiempos de pretratamiento. El aumento de concentración de la solución de 1N a 1,75 N no proporciona mejoras sustanciales.

Finalmente, de acuerdo a los ensayos realizados, y a las conclusiones anteriores y considerando que no es operativo a escala industrial aumentar el tiempo de

exposición más allá de 4 horas ni incrementar la concentración de solución ácida por encima de 1 N surge que la concentración de la solución de HCl debe ser de 1 N. En función del estudio bibliográfico realizado sobre todo considerando a Feng *et al.* (2003 y 2004), y los resultados obtenidos con los distintos tiempos de exposición estudiados en el Proyecto FPTA 285, se definió el tiempo de exposición a la solución ácida en 1 hora. Cabe observar que Fernandes Pouey (2006), en su Tesis Doctoral también llegó a la conclusión de que el pretratamiento químico con 1 NHCl durante 1 hora fue el que se mostró más satisfactorio.

Estudios realizados en relación al contenido de sílice por método gravimétrico, aplicando un método químico implementado en el Proyecto FPTA 285 (Paya *et al.*, 2001) mostraron que el pretratamiento de cáscara de arroz en solución de 1 NHCl durante 1 hora mejora el contenido de sílice total y amorfa en la ceniza obtenida comparándola con ceniza de cáscara de arroz obtenida a partir de cáscara sin pretratar (referencia). Los resultados se presentan en el Cuadro 1.

En función de estos resultados se estudió la posibilidad de modificar el proceso de pretratamiento incorporando una nueva variable: la agitación mecánica, a los efectos de disminuir los tiempos de pretratamiento.

Para ello, a temperatura ambiente, se analizaron diferentes velocidades de agitación y tiempos de exposición, en un reactor batch, respondiendo a un proyecto fraccionado de investigación que fue planeado previamente. Las muestras fueron obtenidas mediante un pretratamiento en solución 1 NHCl con distintas velocidades y tiempos de agitación como se muestra en el Cuadro 2. Los contenidos de sílice fueron determinados aplicando el método de referencia (Kreshkov *et al.*, 1965). Según los valores presentados se puede inferir que el aumento de las revoluciones y el tiempo de exposición a la solución de 1 NHCl no mejora los contenidos de sílice total y amorfa. De estos resultados se pudo observar que en los casos de incorporación de agitación mecánica, la sílice total disminuyó con el aumento del tiempo de pretratamiento en 1 NHCl, para la misma velocidad de agitación.

Tomando los criterios antes mencionados, sometiendo a un pretratamiento en solución de 1 NHCl durante 1 hora, fueron obtenidas muestras de ceniza de cáscara de arroz las cuales se caracterizaron mediante diferentes estudios, obteniendo así una mayor información en relación a los efectos del pretratamiento adoptado.

Estos incluyeron ensayos de fluorescencia de rayos X realizados en el MIEM y de Microscopía electrónica de barrido en

**Cuadro 1.** Contenido de sílice total y amorfa para ceniza de cáscara de arroz obtenida de cáscara pretratada y sin pretratar (referencia)

Muestra	Sílice cristalina(%)	Sílice amorfa (%)	Sílice Total (%)
Pretrada en HCl	4,4	95,6	89,9
Referencia	88,4	11,6	89,7

**Cuadro 2.** Determinación de contenido de sílice con distintos tiempos y velocidades de agitación mecánica

Muestra	Sílice cristalina (%)	Sílice amorfa (%)	Sílice Total (%)
50 rpm y 20 min	-0,1	100,1	97,3
50 rpm y 40 min	0,4	99,6	94,3
200 rpm y 20 min	0,2	99,8	95,2
200 rpm y 40 min	0,2	99,8	93,8
Ref. (s/pretratar)	5,5	94,5	90,0

Facultad de Ciencias. De ellos se obtuvo como resultados la composición química y la espectrometría de las muestras.

Se realizó también el ensayo de pérdida por calcinación en Laboratorios del Instituto de Ensayo de Materiales de Facultad de Ingeniería. En todos los casos se estudiaron muestras de ceniza de cáscara de arroz sin pretratar y pretratada. Ello permitió observar los efectos del pretratamiento en relación a la reducción de los metales pesados y el incremento del contenido de sílice previamente cuantificado.

La **composición química** de cenizas de cáscara de arroz obtenidas en laboratorio a partir de cáscara pretratada con solución 1 NHCl durante 1 hora y de cáscara sin pretratar, así como de caldera industrial sin control de combustión provenientes de Arroz Uruguayo S.A. (CCA residual) responde a lo que se indica en el Cuadro 3.

En ella se puede observar que la CCA residual tiene menor porcentaje de sílice y mayor pérdida por calcinación que las CCA obtenidas en laboratorio con y sin pretratamiento ácido.

Estudios de Microscopía electrónica de barrido (MEB) de las CCA obtenidas en laboratorio a partir de cáscara pretratada y sin pretratar permiten observar en la Figura 2 la rotura de fibras ocasionada por el pretratamiento. Las espectrometrías (EDS) obtenidas con dichas CCA permitieron observar que el pretratamiento aumentó el porcentaje de sílice y disminuyó el de potasio de la ceniza tal

como indican diferentes autores (Della y Hotza, 2006; Tzong-Horng Liou, 2004).

**3.1.3.2 En relación a la eliminación de trazas de ácido de la muestra de cáscara de arroz luego de la inmersión en solución ácida**

Se pudo determinar que el proceso de lavado, manteniendo la misma proporción en peso entre el agua de lavado y la cáscara de arroz que la utilizada para la realización del pretratamiento ácido (16.7), requería un mínimo de dos sesiones de 5 minutos de duración individual. Lógicamente el agua del primer lavado presentó un pH más cercano al del ácido que el agua del segundo lavado. Estos resultados definieron etapas posteriores de neutralización de productos resultantes del pretratamiento, que se tratan en el ítem siguiente.

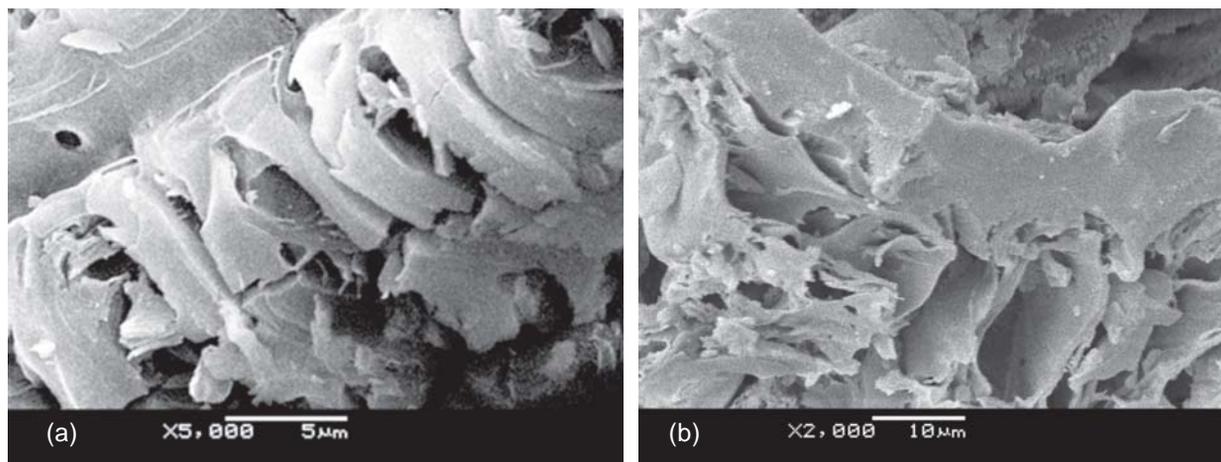
**3.1.3.3 En relación a la necesidad de recambio de la solución ácida**

Se pudo observar la presencia de residuos de cáscara que escapan a la malla de inmersión utilizada en el proyecto, lo cual podría promover la formación de microorganismos y depósitos en el fondo del recipiente. Sin embargo, esto no afecta los valores de acidez de la solución.

Por estos motivos se encontró que mientras la acidez de la solución sea estable sólo es necesario realizar un mantenimiento periódico de la misma, eliminando las impurezas presentes y los residuos de cáscara.

**Cuadro 3.** Composición química de diferentes CCA

	PRET	S/PRET	Residual
SiO <sub>2</sub> (%)	95,16	92,86	87,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,05	0,09	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,05	0,30	0,16
CaO (%)	0,22	0,64	0,55
MgO (%)	0,21	0,46	0,35
MnO (%)	-	-	-
Na <sub>2</sub> O (%)	0,05	0,1	1,12
K <sub>2</sub> O (%)	0,76	3,15	3,60
SO <sub>3</sub> (%)	-	-	0,32
Pérdida por calcinación (%)	3,5	2,4	6,55



**Figura 2.** MEB de CCA obtenidas a partir de cáscara de arroz: a) pretratada en solución de 1N HCl durante 1 hora; b) sin pretratar (natural).

### 3.1.3.4 En síntesis

El pretratamiento más apropiado, de acuerdo a lo investigado en el presente proyecto corresponde a la solución de 1 NHCl durante 1 hora. En caso de hacerlo con agitación la velocidad y tiempo de exposición al ácido deben ser estudiados según el equipo disponible a nivel industrial para ello.

Los resultados obtenidos de los estudios complementarios al pretratamiento adoptado permiten confirmar adicionalmente la viabilidad de la aplicación de los parámetros propuestos (1 NHCl durante 1 hora) trasladando las condiciones operativas empleadas en laboratorio a los equipos industriales específicos.

## 3.2 NEUTRALIZACIÓN DE RESULTANTES DEL PROCESO

El pretratamiento ácido tiene como residuos la solución ácida y las aguas de lavado. Con el objetivo de asegurar posibles reutilizaciones y/o disponer de forma segura las mismas, se procedió a estudiar su neutralización, determinando las cantidades necesarias de diferentes bases que permiten transformar la solución ácida y el agua de lavado, afectada por el remanente de ácido que introduce la cáscara luego del pretratamiento, en soluciones neutras.

Para la solución de 1 NHCl se estudiaron dos alternativas: bicarbonato de so-

dio e hidróxido de sodio (se trabajó con hidróxido de sodio solución 1N, Hidróxido de Sodio en escamas de tipo comercial y soda cáustica con una pureza del 58% y con hidróxido de sodio perlas PPA).

La neutralización con bicarbonato de sodio, debido a las reacciones químicas que se producen entre este y el ácido clorhídrico, tiene como particularidad la generación de  $\text{CO}_2$  gaseoso, además del cloruro de sodio disuelto en agua, ( $\text{HCl} + \text{NaHCO}_3 = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ). Esta generación gaseosa se manifiesta como una efervescencia intensa con formación de espuma que resulta remanente sobre la solución acuosa. Puede estimarse que por cada litro de solución de ácido clorhídrico con una concentración de 1N se producen 12,2 g de  $\text{CO}_2$  gaseoso.

Empleando hidróxido de sodio se obtiene como productos agua y cloruro de sodio ( $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ )

Para el agua de lavado, como resultado de la etapa anterior, se distinguió entre el primer lavado y el segundo lavado, determinándose para cada uno de ellos las cantidades necesarias para su neutralización. Las cantidades de cada una de las sustancias estudiadas para alcanzar la neutralización de la solución de 1 NHCl, agua del primer lavado y de segundo lavado se indican en el Cuadro 4. Se puede observar que la neutralización con hidróxido de sodio requiere menores cantidades que empleando bicarbonato de sodio.

**Cuadro 4.** Neutralización de Solución de 1 NHCl y aguas de 1er y 2do lavado

	Bicarbonato de sodio	Hidróxido de sodio
Solución 1 NHCl	21,4g/l de solución	4,785g/l de solución
Agua 1er lavado	3,6 g/l de solución	0,5 g/l de solución
Agua 2do lavado	0,5 g/l de solución	0,2 g/l de solución

### 3.3 ESTUDIO DE APLICACIÓN A NIVEL DE EMPRESA

En lo correspondiente a la aplicación a nivel de empresa de lo presentado en los ítems 3.1 y 3.2 el esquema de la Figura 3, sintetiza las fases del proceso global para la obtención de la ceniza de cáscara de arroz amorfa.

Tanto en la etapa de pretratamiento químico como la de lavado se generan efluentes ácidos con metales y materia orgánica disueltos que deben ser tratados antes del vertidos, tal como exigen los requisitos ambientales para la calidad de los cursos de agua regulados por el decreto 253/979 y modificativos.

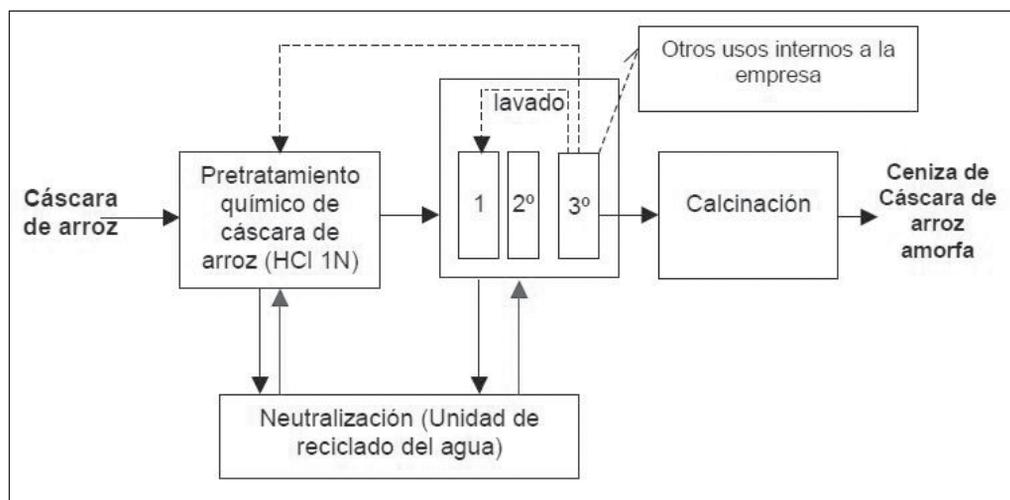
Se propuso en la formulación del proyecto tratar los efluentes mediante neutralización con hidróxido de sodio o bicarbonato y se determinó en el ítem 3.2 las cantidades requeridas de reactivos en cada fase del proceso.

El proceso propuesto esquematizado en el estudio de aplicación a nivel de empresa permitió definir el diagrama de flujo del proceso que se presenta en la Figura 4.

La neutralización es uno de los principales métodos utilizados para el tratamiento de efluentes y ácidos pero implica el consumo de reactivos que no es posible recuperar. Por ello se entendió de interés cuantificar los consumos de HCl necesarios para realizar el pretratamiento y de NaOH para la neutralización, en un caso particular referido a la empresa Arroz Uruguayo S.A. Para él se determinó el consumo de ácido y reactivos neutralizantes a partir del análisis del diagrama de flujo del proceso definido en la Figura 4. Ello permitió determinar y optimizar los requerimientos de HCl, NaOH y agua para el emprendimiento mencionado.

Considerando que el emprendimiento operase en 2 turnos de 8 horas durante 330 días al año, los resultados obtenidos se resumen en el Cuadro 5 y se presentan también los costos respectivos en base a precios de HCl y NaOH ofertados por EFICE S.A. de 264 y 555 dólares, a la fecha, respectivamente.

Con el objetivo de optimizar el uso de reactivos y de agua se estudió también en el periodo tecnologías alternativas a



**Figura 3.** Esquema del proceso propuesto para la obtención de CCA amorfa.

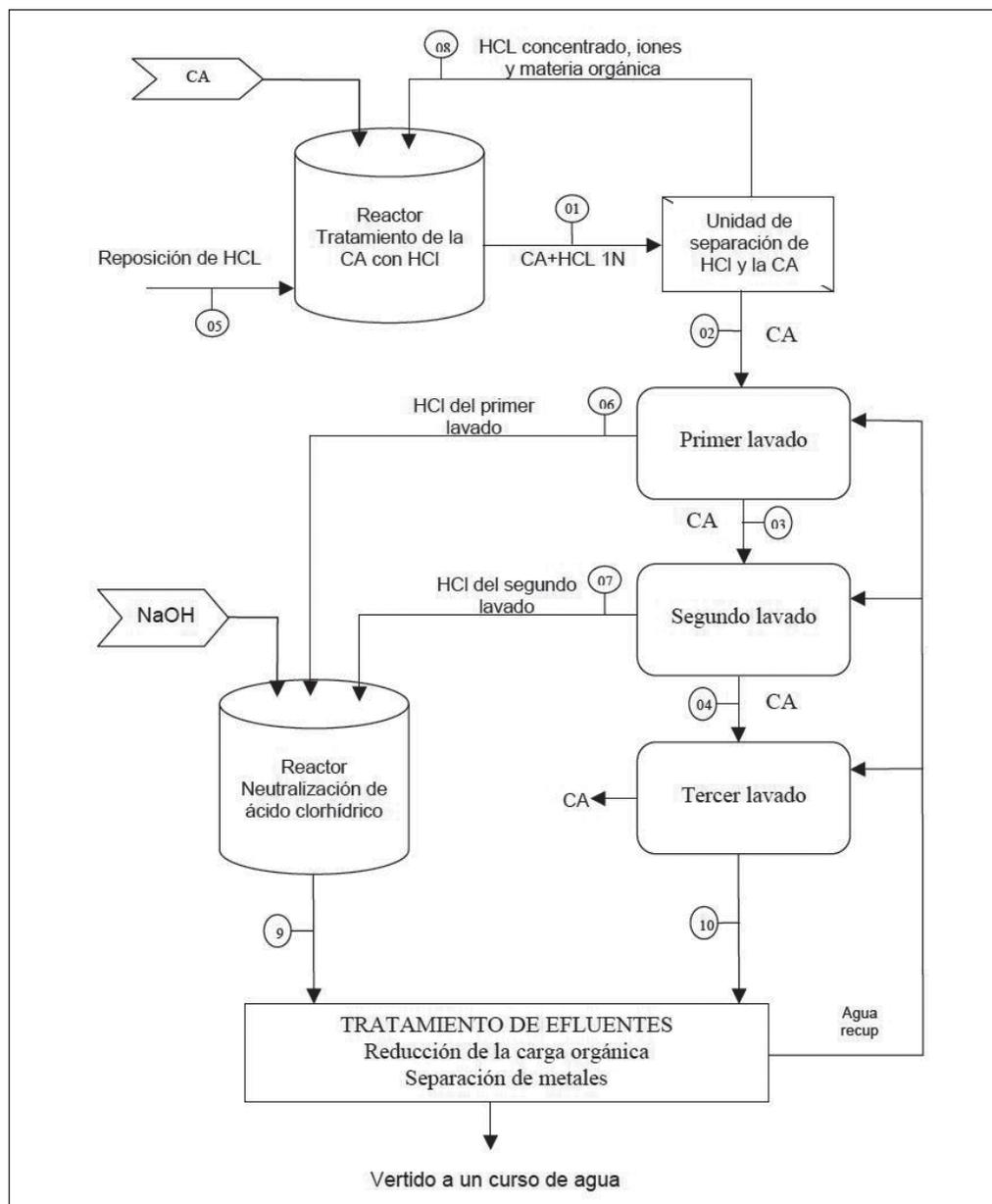


Figura 4. Diagrama de flujo del proceso propuesto a nivel de empresa para la obtención de CCA amorfa.

Cuadro 5. Consumo y costos de HCl y NaOH

	Consumo (ton/año)	Costo (US\$/año)
Consumo de HCl	570	150480
Consumo de NaOH	240	133200
Total		283680

la neutralización. Entre las distintas tecnologías analizadas, la separación por membranas y en particular la diálisis presentan ventajas sobre los otros métodos mencionados.

En general, algunas de las principales ventajas de su empleo se listan a continuación: a) la separación se realiza en forma continua; b) el consumo de energía es bajo; c) los procesos son fácilmente

combinables con otros procesos; d) el escalado es sencillo; e) las propiedades de las membranas son ajustables; f) no es preciso añadir aditivos.

Por otro lado, presentan desventajas dependiendo de la aplicación a la que estén destinadas las membranas. En la electrodiálisis, en casos concretos se requiere mucha energía, en otros procesos requieren agregado de aditivos con el fin de evitar el ensuciamiento (*fouling*) y en consecuencia la obstrucción de la membrana.

La diálisis permite la separación de metales disueltos en ácidos que se lleva a cabo en un compartimiento separado por una membrana de intercambio de aniones, donde en uno de los compartimientos pasa una la solución de ácido contaminada con los metales y en el otro agua destilada. De esta forma, aniones como cloruro, sulfatos, fosfatos, etc difunde a través de la membrana hacia el agua, mientras que los metales son bloqueados debido a la carga opuesta y la selectividad de la membrana. La difusión del ácido es causado por la diferencia en la concentración en ambos lados de la membrana y por lo tanto, los requerimientos de energía para esta tecnología son bajos. También, los iones de hidrógeno, aunque cargados positivamente, difunden junto con los aniones debido a su pequeño tamaño y movilidad, siendo esta la clave para el éxito de este proceso. El paso de los iones cargados positivamente y el hidrógeno cumple la Ley de electronegatividad, evitando un desequilibrio iónico a cada lado de la membrana (Bailey y Howard, 1992 *apud* Bonner y Donatelli, 2001).

En el caso del HCl contaminado con iones metálicos y el agua desionizada, se introducen a contracorriente y de manera alternada entre las dos membranas que integran al equipo de recuperación. Los iones del ácido disociado ( $H^+$  y  $Cl^-$ ) difunden a través de la membrana

debido a su carga, su tamaño y al gradiente de concentración que se presenta, migrando hacia el corriente de agua. Los cationes son repelidos por la carga positiva de la membrana y se quedan en la corriente ácida. Cabe observar que la diálisis, como otras tecnologías de membrana no es 100 % eficaz por lo que no todo el ácido se recupera y se producen algunas fugas de metal. A nivel industrial, los límites prácticos rondan el 80 % a 95 % de recuperación del ácido y 60 % al 90 % de eliminación de los metales contaminantes.

Además de la transferencia de ácido a través de membrana se transfiere iones de metales debido a la formación de complejos con el cloro, de carga negativa, por lo que no son retenidos por la membrana. Este fenómeno se denomina «fuga de metales» y se estima que ronda el 5 %.

En el Cuadro 6 se presentan valores de diseño del sistema de separación por membranas tomados de bibliografía consultada, del seminario: «Avances en ingeniería y calidad del agua para la industria» ofrecido por Asociación de Ingenieros Químicos del Uruguay (AIQU) y de los resultados reportados en Xing Xu *et al.* (2008, 2009).

En el caso del proceso propuesto para Arroz Uruguayo S.A. en el diagrama de flujo, se sustituye el reactor de neutralización por membranas de diálisis. En función de los parámetros presentados anteriormente se obtienen los siguientes resultados (Cuadro 7).

Se puede observar que si se compara el costo total anual en consumo de reactivos entre el sistema de neutralización (Cuadro 6) y de diálisis (Cuadro 7) el ahorro es cercano al 80 %. En la bibliografía se reporta que en diferentes países se están usando membranas para recuperación de ácido (Jingyi Luo, 2010; ESTCP, 1999; NMFRC).

**Cuadro 6.** Parámetros de diseño de la unidad de diálisis

Relación flujo agua desionizada/sol. rica en HCL	2,4
Porcentaje de recuperación de HCL	80%
Porcentaje de fuga de metales	5%

**Cuadro 7.** Consumo y costos de HCl y NaOH empleando membranas de diálisis

	Consumo (ton/año)	Costo (US\$/año)
Consumo de HCL	219	57.816
Consumo de NaOH	0	—
Total		57.816

En relación a la aplicación a nivel de empresa cabe observar que se ha obtenido información relativa a un emprendimiento denominado GEEA-SBS (Geradora de Energia Elétrica Alegrete Ltda. e Silica Brasil Sul Ltda.), localizado en Alegrete, Brasil, donde se hace pretratamiento a cáscara de arroz para obtención de ceniza de cáscara amorfa. El emprendimiento se encuentra ubicado en las adyacencias al molino de arroz Pilecco, 4km al suroeste de Alegrete. En él la cáscara de arroz se usa como biomasa para generar energía eléctrica. En el proceso la cáscara es sometida a pretratamiento con ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , luego lavada, secada y calcinada a 750o OC. Las aguas residuales generadas en el proceso son neutralizadas con  $Ca(OH)_2$  y sulfato de calcio ( $CaSO_4$ ). El agua es reusada varias veces y luego se vierte al río. Residuos sólidos como yeso son tratados para luego ser empleados en la agricultura.

En relación al emprendimiento de Alegrete, Brasil, cabe observar que para el pretratamiento ácido de la cáscara de arroz se emplea un reactor de prehidrólisis el cual fue patentado por Daltro García Pinatti y Alvaro Guedes Soares en diversos países, por ejemplo se tiene acceso a la patente canadiense CA 2 377 710 de 2007 que tiene descripción detallada del reactor; para el procesamiento trabaja en posición horizontal el reactor, mientras que para la descarga en posición inclinada. En el emprendimiento se tienen dos reactores de prehidrólisis de 180m<sup>3</sup> cada uno y 540 TBS/día (TBS =tonelada de biomasa seca). El costo de los dos reactores representó el 6.9% del costo total del emprendimiento , el conjunto de tanques para reuso del pre-hidrolizado el 0,5 %, la estación de tratamiento del pre-hidrolizado y agua de lavados el 0,1 %, la desmineralización del agua el 0,4 %, el sistema de bombas, válvulas, caños el 0,2 %, secadores el 0,6 %, cintas transportadoras para la

cáscara de arroz, etc. el 0,7 % y el conjunto de paneles de accionamiento y automatización el 0,5 %. En total el equipamiento necesario para pretratamiento y neutralización sumó un 9,9 % del costo total del emprendimiento que genera 132,70 MW de energía eléctrica (Pinatti *et al.*, 2008). Analizando información disponible de análisis técnico económico del emprendimiento prehidrólisis+termoeléctrica de 132,70 MW el periodo de retorno de la inversión es pequeño ya sea con 100 % inversión propia (IP) o 20% IP+80 % IF(inversión financiada), 6,6 y 2,5 años respectivamente, y el TIR (Taxa Interna de Retorno) es de 15,1 % y 40,2 % , respectivamente.

Según Pinatti *et al.* (2009) para una planta de 150 TDB/día, trabajando 330 días por año el costo total del procesamiento por prehidrólisis es de US\$ 11,75/TDB. Dicho costo es apenas superior al de la tabla 3.10 para el caso estudiado de Arroz Uruguayo S.A. consumiendo 18 toneladas de cáscara de arroz/día, trabajando 330 días en que se tiene US\$ 9,73/TDB. Por lo que confrontando los costos obtenidos en el presente proyecto para el pretratamiento y la neutralización se está dentro de los costos que se están teniendo a nivel de empresa en el emprendimiento citado de Alegrete, Brasil.

Comparando los ácidos empleados y las concentraciones en Alegrete y en el presente proyecto se tiene que en Alegrete se está empleando 1,7 % vol  $H_2SO_4$ , en el presente proyecto se encontraron resultados muy satisfactorios con 1 NHCl. Las cantidades de ácido empleadas en el presente proyecto son menores a las que se emplean en Alegrete; el costo unitario del  $H_2SO_4$  es aproximadamente 1,7 el del HCl (información suministrada por Droguería Industrial Uruguaya y Droguería Paysandú). Por lo que resulta mas económico el empleo de HCl por tener menor costo unitario y requerirse mucho menor cantidad que si se hiciera el pretratamiento

con ácido sulfúrico. En relación a la neutralización del  $H_2SO_4$  se está empleando  $CaSO_4$  y  $Ca(OH)_2$  en Alegrete, no se dispone de información relativa a las cantidades empleadas por lo que no se puede comparar la neutralización con los resultados obtenidos en el presente proyecto donde se estudió neutralización con hidróxido de sodio y con bicarbonato de sodio, si bien por información suministrada por las Droguerías mencionadas coinciden en que el costo unitario del  $Ca(OH)_2$  es 1,2 el costo unitario del hidróxido de sodio y 1,33 el costo unitario del bicarbonato de sodio.

### 3.5 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

En relación al pretratamiento de la cáscara de arroz para obtención de ceniza de cáscara de arroz amorfa, de los estudios realizados se concluye que:

el pretratamiento en solución ácida con 1 NHCl, produce reducción de picos cristalinos y eliminación de los metales pesados presentes en la cáscara. La ceniza de cáscara de arroz obtenida a partir de cáscara pretratada en solución de 1 NHCl es de características amorfas. De acuerdo a los resultados obtenidos es posible la optimización del tiempo de exposición de la cáscara a la solución de 1 NHCl incorporando agitación mecánica al proceso.

El pretratamiento más apropiado, de acuerdo a lo investigado en el presente proyecto corresponde a la solución de 1 NHCl durante 1 hora, coincidiendo con los resultados obtenidos por Fernandes Pouey (2006) y Feng (2003).

En caso de hacerse el pretratamiento con agitación mecánica la velocidad y tiempo de exposición al ácido deben ser estudiados según el equipo disponible a nivel industrial para ello.

Los resultados obtenidos de los estudios complementarios al pretratamiento adoptado (MEB, fluorescencia de rayos X, EDS) permiten confirmar adicionalmente la viabilidad de la aplicación de los parámetros propuestos (1 NHCl durante 1 hora) trasladando las condiciones operativas empleadas en laboratorio a los equipos industriales específicos.

La solución ácida de 1 NHCl se puede reutilizar y disponer finalmente de forma segura mediante neutralización

Luego del pretratamiento la cáscara debe ser lavada a los efectos de eliminar las trazas de ácido resultantes de la inmersión en solución ácida y no perjudicar la vida útil de los hornos en que se calcine. En el proyecto se determinó que por lo menos dos lavados se requieren, cabe observar que en la planta de Alegrete, Brasil, mencionada en el ítem 3.4 se están realizando tres lavados. Por lo que los resultados obtenidos en el presente proyecto son comparables.

Se estudió la neutralización de los efluentes del proceso de pretratamiento, su reutilización y disposición de forma segura. En relación a ello se estudiaron dos alternativas de neutralización: bicarbonato de sodio e hidróxido de sodio. Por los resultados presentados y discutidos en el ítem 3.2 se concluye que la neutralización más apropiada es con hidróxido de sodio.

Se estudió la implementación a nivel de empresa, y los costos totales del proceso. Con el objetivo de optimizar el uso de reactivos y de agua se estudió también tecnologías alternativas a la neutralización, llegando incluso a establecerse parámetros de diseño para membranas de diálisis. Comparando el costo anual en consumo de reactivos entre el sistema de neutralización y de diálisis se llegó a que el ahorro es cercano al 80%.

Se confrontó los costos de la solución propuesta en el presente proyecto con los del emprendimiento denominado GEEA-SBS (Geradora de Energia Elétrica Alegrete Ltda. e Silica Brasil Sul Ltda.). Los costos son muy cercanos y validan los resultados obtenidos en el presente proyecto para el producto No.1

### 3.6 BIBLIOGRAFÍA

- ARMESTO, L. et al.** «Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed». *Biomass and Bioenergy*, Vol 23. Publ. ELSEVIER Ltd. 2002. pp 171-179.
- CHULALONGKORN UNIVERSITY.** 2005. Faculty of Science, Proceedings of The First Workshop on the Utilization of Rice Husk and Rice Husk Silica.

- DELLA, V.P. et al.** 2002. Rice husk ash as an alternate source for active silica production *Materials Letters* 57, Publ. ELSEVIER Ltd. pp 818-821.
- DELLA, V.P.; HOTZA, D.** 2006. «Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e Sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz». *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 6. pp. 1175-1179.
- ESTCP.** 1999. Environmental Security Technology Certification Program «Acid Recovery Using Diffusion Dialysis». Cost and Performance Report PP-9705. Disponible en: <http://www.estcp.org>
- FENG, Q. et al.** «Study of thermal decomposition process of raw and hydrochloric acid treated rice husk. «*Rev. Hachinohe Institute of technology*, 2003, pp. 67-74
- FENG, Q.; YANANICHI, H.; SHOYA, M.; SUGITA, S. 2004. «Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment» *Cement and Concrete Research* 34. pp. 521-526.
- FERNANDES POUHEY, M.T.** 2006. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas a produção de cimento composto e/ou pozolânico. Porto Alegre. 275p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Rio Grande do Sul.
- JINGYI, LUO et al.** 2010. «Diffusion dialysis concept, principle and applications». *Journal of Membrane Science* 356, p.96-104.
- KRESHKOV, A.P.; CHIVIKOVA, A.N.; ZAGOROSVSKAVA, A.A.** 1965. «A rapid method for determining free amorphous silica in clay. *Journal Annual Chem., URSS* 20 pp.1295-1296.
- KRISHNARAO, R.V. et al.** 2001. «Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash». *Journal of the European Ceramic Society* 21. pp. 99- 104.
- LEGRAND, A.P.** 1998. The surface properties of silicas. John Wiley & Sons. p. 470.
- Ley 14859. CÓDIGO AGUAS.** 11 ene/979 y Decretos reglamentarios y/o concordantes: 432/1995; 123/1999; 214/2000; 86/2004.
- NMFRC - National Metal Finishing Resource Center.** <http://www.nmfrc.org>
- MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E.** 1998. «Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere». *Bioresource Technology* 65 Publ. ELSEVIER Ltd, 1998. pp. 13-20.
- MANUAL DE GESTION DE LA CALIDAD AMBIENTAL.** 2009. Proyecto «Calidad y Productividad en la Pequeña y Mediana Industria», auspiciado por la Organización de Estados Americanos y la Agencia Alemana de Co-operación GTZ (Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit). En [http://www.science.oas.org/OEA\\_GTZ/LIBROS/Ambiental/pres\\_amb.htm](http://www.science.oas.org/OEA_GTZ/LIBROS/Ambiental/pres_amb.htm), último acceso 4 de diciembre de 2009.
- NATARAJAN, E. et al.** 1998. «Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification». *Biomass and Bioenergy*, Vol 12, N° 2. Publ. ELSEVIER Ltd. pp.163-169.
- PAYÁ, MONZÓ, BORRACHERO, MELLADO Y ORDOÑEZ.** 2001. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research* 31. pp. 227-231.
- PINATTI, D.G.; SOARES, A.G.** 2007. Appareil et procede de prehydrolyse de biomasse, Canadian Patent CA 2 377 710. p. 44.
- PINATTI, D.G. et al.** 2008. PROBEM Programa Biomassa-Energia-Materiais, 4to. Congresso Internacioanl de Desenvolvimento Economico Sustentable da Industria de Base Florestal, Poreto Alegre, p.10.
- PINATTI, D.G., et al.** 2011. Report on Bioenergy in Brazil, Seminario 09 Biomassa, Brasil, p. 20. En <http://146.164.33.61/termo/seminarios09/Biomassa/pinatti.pdf>.pdf, último acceso 25 de mayo de 2011.
- RAVEENDRAN, K. et al.** 1999. «Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics». *Fuel* 74, N° 12. Publ. ELSEVIER Ltd. pp 153-159.
- RODRIGUEZ DE SENSALE, G.** 2006. «Strength development of concrete with rice-husk ash», *Cement and Concrete Composites*, Ed. R.N. Swamy, Publ. ELSEVIER Ltd, vol. 28, Issue 2, ISSN: 0958-9465, U.K. pp.158-160.

- SHINOBI, Y.; KANRI, Y.** 1998. «Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products» *Bioresource Technology* 65 Publ. ELSEVIER Ltd. pp 13-20.
- SOUZA, M.F. et al.** 2000. Rice Hull-Derived Silica : Application in Portland Cement and Mullite Whiskers, *Materials Research*, vol.3, No. 2 pp. 25-30.
- STROEVEN, P. et al.** 1995. «Ash of vegetable waste used for economic production of low to high strength hydraulic binders». *Fuel* 78. Publ. ELSEVIER Ltd. pp 1812-1822.
- TZONG-HORNG, L.** 2004. «Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk». *Carbon* 42. pp. 785-794.
- YALCIN, N.; SEVINC, V.** 2001. «Studies on silica obtained from rice husk». *Ceramics International* N° 27. Publ. ELSEVIER Ltd. pp. 219-224.
- YUTTAPONG S. et al.** 2005. «Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 by using Silica obtained from rice husk ash». *International Symposium on Nanotechnology in Environmental Protection and Pollution*, Bangkok, Thailand, January 12-14. pp. 76.

Gemma Rodríguez de Sensale\*,  
Enrique Dalchiele\*\*

\*Instituto de Ensayo de Materiales,  
Facultad de Ingeniería.  
\*\*Instituto de Ingeniería Física,  
Facultad de Ingeniería.

## 4. OBTENCIÓN DE UNA ADICIÓN MINERAL AMORFA A PARTIR DE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ SOMETIDA A PRETRATAMIENTO Y EFECTOS DE SU EMPLEO EN HORMIGONES

Este capítulo refiere a la obtención de una adición mineral amorfa a partir de la cáscara de arroz sometida al pretratamiento desarrollado en el capítulo 3. Se incluyen en el mismo, comentarios sobre aspectos generales de las adiciones minerales puntualizando los aspectos específicos relativos al procedimiento de obtención de una adición mineral amorfa a partir de la ceniza de cáscara de arroz de producción nacional. Se presentan consideraciones relativas a la incidencia del empleo de esta adición mineral amorfa cuando se emplea en hormigones a partir de los resultados obtenidos de la campaña experimental desarrollada en el presente Proyecto.

Asimismo se realizan consideraciones relativas a los costos de producción, el control de calidad de la producción de la adición y del producto obtenido.

Se señalan algunas recomendaciones para la producción de hormigones con dicha adición mineral amorfa y se presentan conclusiones finales a lo antes expuesto. Finalmente se indican las referencias bibliográficas correspondientes al capítulo.

### 4.1 ASPECTOS GENERALES

Una adición mineral se define como un material inorgánico que puede ser inerte o poseer propiedades ligeramente hidráulicas, hidráulicas latentes o puzolánicas. En el último caso, cuando tiene propiedades puzolánicas, se caracteriza por reaccionar con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente y formar compuestos con propiedades aglomerantes, siempre que se encuentre finamente dividido y en presencia de agua.

Esto significa que su empleo puede derivar en mejor desempeño mecánico y de durabilidad a los materiales que emplean en su constitución una adición de estas características.

En nuestro país, para el caso de morteros y hormigones, los requisitos establecidos para alcanzar la categoría de adición mineral puzolánica, están incluidos en las normas UNIT1047 y UNIT 1035. Estos requisitos refieren a dos clases de requisitos: físicos y químicos. En el Cuadro 1 se presentan los requisitos físicos exigidos, y en el Cuadro 2 los químicos.

**Cuadro 1.** Requisitos físicos exigidos a las adiciones puzolánicas

Propiedad	Requisito	Ensayo de referencia
Material retenido sobre tamiz 45 micrómetros	$\leq 34\%$	UNIT 328
Índice de actividad puzolánica con cemento, 28 días	$\geq 75\%$	UNIT 1035

**Cuadro 2.** Requisitos químicos exigidos a las adiciones puzolánicas

Propiedad	Requisito	Ensayo de referencia
Oxido de sílice de aluminio y férrico	≥ 34%	UNIT- NM 22
Anhídrido sulfúrico	< 5,0%	UNIT- NM 16
Contenido de humedad	< 3,0%	UNIT- NM 24
Pérdida por calcinación	< 6,0%	UNIT- NM 18
Álcalis disponibles (en Na <sub>2</sub> O)	< 1,5%	UNIT- NM 25

### 4.2 PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE LA ADICIÓN MINERAL AMORFA

La obtención de una adición mineral amorfa (CCA) a partir de la ceniza de cáscara de arroz resultante de la quema de la cáscara sometida al pretratamiento ácido desarrollado en este proyecto, primer producto del mismo, se basa en las siguientes etapas básicas:

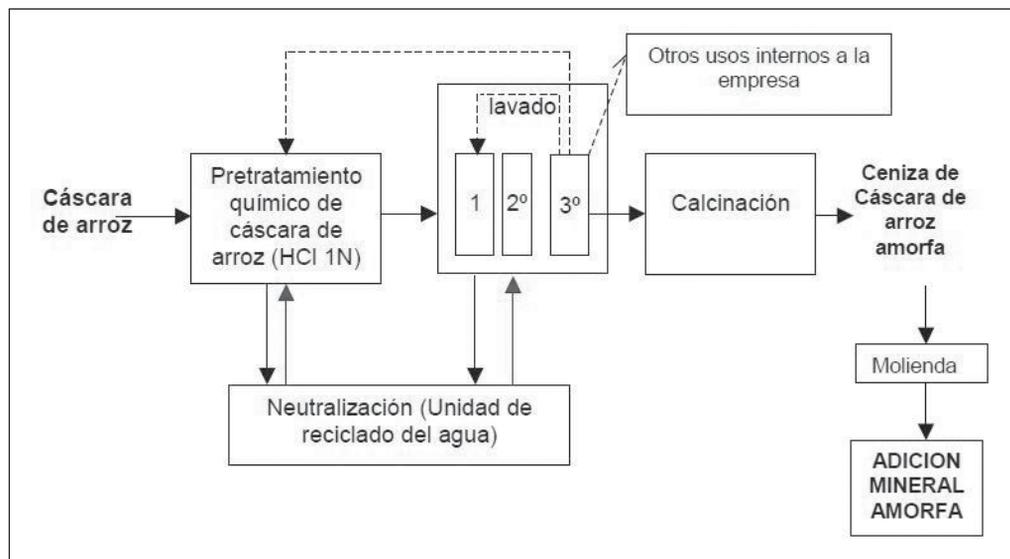
1. recolección de cáscara de arroz,
2. pretratamiento químico de cáscara de arroz,
3. calcinación,
4. optimización por molienda.

Derivada de este proceso se podría agregar la etapa de disposición de residuos resultantes del proceso. El conjunto de etapas pueden esquematizarse como lo muestra la Figura 1.

La primer etapa, que consiste en la recolección de cáscara de arroz, tiene por objeto disponer el volumen necesario de cáscara de arroz acorde con la dimensión del equipamiento instalado para su proceso y transformación como adición mineral amorfa.

En nuestro país la cáscara de arroz es un residuo, actualmente es recolectada parcialmente para su uso como combustible durante el proceso de parboilizado del arroz que tercerizan los productores individuales a la empresa Arroz Uruguayo S.A., o bien para su empleo como biomasa en la empresa generadora de energía eléctrica, GALOFER S.A., instalada en Treinta y Tres. Adicionalmente la cáscara de arroz se acumula en predios privados, en volúmenes acordes a la producción de cada productor.

La segunda etapa, que consiste en el pretratamiento químico de la cáscara recolectada, tiene por objetivo modificar



**Figura 1.** Esquema de obtención de la adición mineral amorfa.

la composición mineralógica que presenta la ceniza de cáscara de arroz obtenida por quema sin combustión controlada, para obtener una ceniza caracterizable como adición mineral amorfa.

Para alcanzar este objetivo se somete a la cáscara de arroz a un tratamiento químico. El mismo consiste en sumergir la cáscara en una solución de ácido clorhídrico con una concentración de 1N durante un período de tiempo acorde al equipamiento disponible para ello y proceder luego al lavado para la eliminación de las trazas de ácido.

Este procedimiento ha sido sugerido por diferentes autores (FENG *et al.*, 2003 y 2004), al constatar que a través del mismo se eliminan las impurezas presentes en la cáscara, que obedecen a las características del suelo donde fue plantado el arroz y al empleo de fertilizantes, de los que derivan principalmente el sodio y el potasio.

Se ha podido comprobar además que este procedimiento estabiliza y mejora la ceniza de cáscara de arroz reduciendo su sensibilidad al proceso de quema en relación al tiempo de exposición y temperatura.

El pretratamiento incluye tres etapas: inmersión de la cáscara en solución de HCl, lavado de la cáscara en agua (el número de lavados mínimo es de dos, en el emprendimiento estudiado en el capítulo 2 correspondiente a Alegrete, Brasil, le hacen 3) .

De acuerdo a los resultados obtenidos al desarrollar el primer producto del proyecto, las condiciones para la ejecución de la etapa responden a:

- Concentración de la solución de ácido clorhídrico: 1N HCl
- Tiempo de inmersión de la cáscara: una hora.
- Estado de la solución durante la inmersión: se recomienda la implementación de agitación mecánica de la solución estudiando la velocidad y tiempo de agitación como variables de optimización del proceso.
- Masa de solución/masa de cáscara: a determinarse de acuerdo al equipamiento disponible.

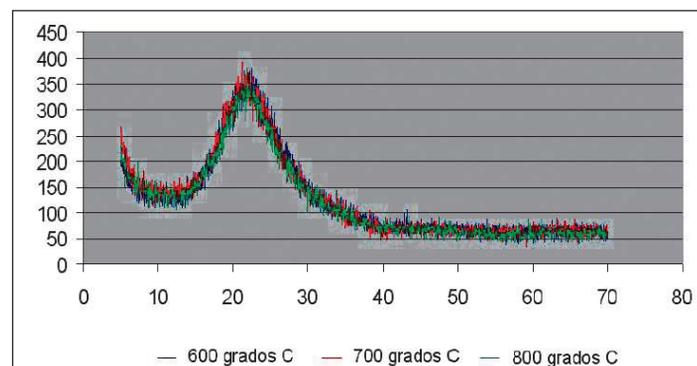
- Cantidad de cáscara tratable en la misma solución: de acuerdo a control de calidad especificada en el presente manual.

Las condiciones para la ejecución de los dos lavados responden a:

- Masa de solución/masa de cáscara: a determinarse de acuerdo al equipamiento disponible.
- Tiempo de primer y segundo lavado: acorde a equipamiento disponible, debiéndose hacer experiencias previas para verificar efectividad del lavado.

La tercer etapa corresponde a la quema de la cáscara para la obtención de la ceniza de cáscara de arroz. Esta quema puede realizarse en los hornos o calderas habitualmente empleados para su uso como combustible.

Se debe procurar que todo el material sea sometido a calcinación, evitando que la ceniza obtenida tenga trazas de cáscara sin quemar a los efectos de tener una correcta homogeneidad del material. También se debe realizar análisis de difracción de rayos X (DRX) de la ceniza obtenida a los efectos de verificar si la misma es amorfa o cristalina. En la figura 2 se presentan DRX de cenizas de cáscara de arroz (CCA) obtenidas quemando a diferentes temperaturas cáscara de arroz sometidas al pretratamiento ácido desarrollado en este proyecto en el capítulo 3, producto No.1 del proyecto. Se observa que las tres CCA pueden ser consideradas amorfas, ya que no presentan picos cristalinos de sílice.



**Figura 2.** DRX de CCA obtenidas con diferentes temperaturas a partir de la quema de cáscara de arroz sometida a pretratamiento con 1N HCl durante una hora.

Para la obtención de una adición mineral amorfa (CCA) a partir de la ceniza de cáscara de arroz resultante de la quema de la cáscara sometida al pretratamiento ácido es necesario someter a esta ceniza a un proceso de optimización por molienda.

Esta molienda debe permitir asimilar la finura de las partículas de la ceniza a la de los materiales cementíceos habitualmente empleados en la elaboración de morteros y hormigones. Al alcanzar una finura semejante entre ambos materiales se facilitan los efectos benéficos resultantes de la incorporación de la adición en las propiedades mecánicas y de durabilidad de morteros y hormigones.

Por esto, el tiempo de molienda debe ajustarse también según el índice de actividad puzolánica alcanzado por morteros elaborados con la adición, determinado según lo establecido en las normas correspondientes.

Autores como Mehta (1998), recomiendan un tamaño medio cercano a los 8 micrómetros para el empleo de ceniza de cáscara de arroz como adición mineral para cementos y hormigones.

Siguiendo estos criterios se realizaron en el Proyecto en primera instancia los estudios de optimización de la ceniza de cáscara de arroz obtenida por medio de pretratamiento en solución de 1N HCl, mediante proceso físico de molienda, analizando distintos tiempos de molienda comprendidos entre 1 hora y 30 min y 5 h 30 min, con intervalos de 30 minutos.

La determinación del **tamaño medio de partículas**, realizada en el Polo tecnológico de Pando arrojó los resultados que se expresan en el Cuadro 3, para los diferentes tiempos de molienda. Se veri-

fica que a medida que aumenta el tiempo de molienda disminuye el tamaño medio de las partículas. Allí se indican los valores alcanzados, haciendo evidente que con 3 h 30 min se obtiene un tamaño medio cercano a los 8 micrómetros.

Para determinar el índice de **actividad puzolánica, IAP**, se analizó la incidencia en la resistencia mecánica a compresión de morteros fabricados con distintos porcentajes de sustitución de cemento por dicha adición. Para ello los resultados fueron comparados con morteros de referencia elaborados con un 100% de cemento Pórtland. El estudio se realizó según dos métodos.

En el primero de ellos, el IAP siguió las indicaciones de la norma ASTM C1240-05. Según esta norma fueron elaboradas probetas cúbicas de 5 cm de arista utilizando cemento Pórtland ANCAP CPN 40, arena normal preparada según lo indicado en la norma y CCA amorfa obtenida de la quema de la cáscara de arroz pretratada, de acuerdo al procedimiento establecido durante la presente investigación. El porcentaje de sustitución de cemento por CCA de acuerdo a la norma fue establecido en 10%.

Las probetas, luego del desmolde a las 24 horas, fueron colocadas en contenedores apropiados, y sometidas a un período de 6 días de curado en estufa de laboratorio a temperatura de 65 °C. Al séptimo día se retiraron de la estufa y se evaluó la resistencia a compresión uniaxial. La norma de referencia indica que para considerarse puzolánica la adición, el cociente entre la tensión de compresión de las probetas sin ceniza y las que incorporan ceniza debe ser igual o mayor a 0,75.

Para determinar el IAP por el segundo método se elaboraron probetas cilíndricas de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura, sustituyendo 20% del cemento por la CCA. En este caso la norma utilizada de referencia corresponde a la ASTM C311. Estas probetas fueron desmoldadas a las 24 horas y sometidas a curado en agua saturada en cal por 27 días. A los 28 días de edad fueron sometidas al ensayo de compresión uniaxial.

La resistencia alcanzada por cada muestra fue comparada respectivamente con el resultado alcanzado por la mues-

**Cuadro 3.** Tamaño medio de partículas de CCA de acuerdo al tiempo de molienda

Tiempo de molienda	Tamaño medio de partículas ( $\mu$ )
1h 30m	12,5
2h	11,5
2h 30m	9,58
3h	8,99
3h 30m	8,225

**Cuadro 4.** Valores de IAP de acuerdo a ASTM 1240 y ASTM C 311

IAP (%)	1h 30m	2h	2h 30m	3h	3h 30	4h	4h 30	5h	5h 30
C1240	72,91	78,95	84,44	89,26	118,91	117,19	116,06	105,32	101,53
C311	27,58	48,82	50,81	81,56	87,24	88,72	77,18	75,79	71,90

tra de referencia sin presencia de la adición. También en este caso se exige superar el 75 % de resistencia de la mezcla de referencia para considerar efectivo el efecto puzolánico de la adición.

Los resultados alcanzados con los dos métodos se presentan en el Cuadro 4. En ella se puede apreciar que de acuerdo a los requisitos establecidos en la norma ASTM C 311 la CCA posee actividad puzolánica evidente en morteros con CCA molida por espacio de 3h a 5 horas. Para la ASTM 1240 todos los tiempos de molienda estudiados fueron satisfactorios a excepción de 1h 30 minutos.

Los mejores resultados fueron obtenidos en el entorno de las 3h 30 m y 4 horas según ASTM 1240 y ASTM C311.

Considerando los resultados de tamaño medio de partículas y de IAP, fue establecido como tiempo óptimo de molienda 3h 30 min, para las condiciones del molino empleado en la presente investigación, ya que este es menor implicando una disminución de costos en el proceso (menor consumo energético para

la obtención de la adición). Este tiempo puede variar en otras condiciones (molino a ser utilizado y capacidad del mismo) y debe ser determinado en cada caso.

El análisis de la **composición química** de la adición realizado en el laboratorio de Tecnogestión del ministerio de Industria, Energía y Minería efectuado mediante fluorescencia de rayos X, se presenta en el Cuadro 5. En ella se comparan los resultados obtenidos con la ceniza de cáscara de arroz obtenida de cáscara sin pretratamiento a igual temperatura e industrial sin control de combustión procedente de Arroz Uruguayo S.A, pudiéndose observar que se cumplen todos los requisitos químicos establecidos en la norma correspondiente (UNIT 1047) para una adición mineral puzolánica presentados en el Cuadro 2.

Por lo presentado en el Cuadro 5, la CCA obtenida a partir de cáscara de arroz sometida a pretratamiento en solución de 1N HCl durante 1 h es una adición mineral amorfa puzolánica ya que mediante molienda se optimizó el índice de actividad puzolánica.

**Cuadro 5.** Composición química de CCA obtenida a partir de cáscara pretratada en solución de 1N HCl, cáscara sin pretratamiento, versus CCA residual

	CCA		CCA
	PRET	S/PRET	Residual
SiO <sub>2</sub> (%)	96	93	87,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,057	0,0414	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,133	0,055	0,16
CaO (%)	0,33	0,8	0,55
MgO (%)	-	-	0,35
MnO (%)	457 ppm	3450 ppm	-
Na <sub>2</sub> O (%)	-	-	1,12
K <sub>2</sub> O (%)	-	1,6	3,60
SO <sub>3</sub> (%)	0,06	0,12	0,32
PPC* (%)	3,5	2,4	6,55

\* PPC = pérdida por calcinación

### 4.3 INCIDENCIA DEL EMPLEO DE LA ADICIÓN MINERAL AMORFA EN HORMIGONES

#### 4.3.1 Planificación experimental

En el proyecto FPTA 285 fueron estudiados los efectos de la adición mineral amorfa obtenida en hormigones convencionales, según la formulación del mismo. Este estudio fue realizado con el objetivo de determinar las propiedades en estado fresco y endurecido de dichos materiales cuando se sustituye parte de cemento por la adición.

En relación al estado fresco se estudió mediante el ensayo de asentamiento en el Cono de Abrams. En relación a las propiedades mecánicas fueron determinadas, de acuerdo a la propuesta presentada, las siguientes:

- Resistencia a compresión en probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura a edades de 14, 28, 56 y 91 días, según normas UNIT 1090 y UNIT NM 101.
  - Módulo de elasticidad en probetas cilíndricas de 15 cm de diámetro y 30 cm de altura a la edad de 28 días, según norma UNIT 1088.
  - Resistividad eléctrica y evaluación de permeabilidad al aire, según norma SIA 262/1; utilizando el equipo Torrent especialmente diseñado para la determinación de ambas propiedades, a edades de 28, 56 y 91 días.
  - Retracción en vigas de 10 cm de lado y 50 cm de largo, según norma ASTM C490, hasta la edad de 91 días.
  - Penetración de cloruros en probetas cilíndricas de 9,8 cm de diámetro y 5 cm de altura a 56 días de edad, según norma ASTM C 1202. Adicionalmente a la propuesta original se complementaron los estudios precedentes con el análisis del Perfil de penetración de iones cloruro, según índice colorimétrico y de acuerdo a las indicaciones dadas por el ing. Civello del LEMIT, Argentina y la norma italiana UNI 9944:1992.
- Absorción capilar en probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 5 cm, a 28 días de edad, según norma NBR 9778.
  - Reacción álcali agregado. Este estudio fue realizado siguiendo las indicaciones de la norma ASTM C227 y ASTM C1260 y que refieren al Método acelerado de la barra de mortero. El mismo consiste en someter probetas de mortero a un curado acelerado en solución de NaOH 1N a 80 °C, midiendo sus cambios dimensionales en el tiempo. Como criterio de aceptación la norma ASTM C1260 adopta, a los 14 días de inmersión alcalina, un valor de expansión menor de 0,10 %; entre el 0,10 % y el 0,20 % de expansión recomienda la realización de ensayos adicionales; aconsejando extender la duración del ensayo hasta los 28 días de edad, empleando criterios de aceptación adicionales. Algunos autores recomiendan emplear como valor de expansión crítico el 0,33 % a dicha edad (Hooton y Rogers, 1992).

#### 4.3.2 Materiales y dosificaciones empleados

La elaboración se realizó en las instalaciones de la empresa Hormigones Artigas S.A. la que proveyó los materiales básicos (excepto la adición, la cual fue aportada por el equipo de investigación y corresponde a ceniza de cáscara de arroz obtenida mediante pretratamiento desarrollado en etapas anteriores y optimizada de acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente), equipamiento e instalaciones necesarios para llevar a cabo las tareas.

Fueron establecidos dos tipos de hormigones convencionales: el primero considerado como referencia ya que no incluye adición mineral, y el segundo con 10 % de sustitución de cemento Pórtland por la adición mineral amorfa obtenida en laboratorio (CCA), tal como estaba previsto en la formulación del proyecto, de acuerdo a los resultados obtenidos en morteros que se presentan en el capítulo siguiente.

**Cuadro 6.** Cantidad de materiales empleados para la elaboración de los hormigones (kg/m<sup>3</sup>)

Hormigón	Cemento portland	Adición mineral (ceniza de cáscara de arroz pretratada y optimizada)	Agregado fino	Agregado grueso	Agua
Referencia	400	0	721	1003	200
10% adición mineral	360	27,5	721	1003	194

Las cantidades de materiales empleados para la elaboración de estos hormigones se presentan en el Cuadro 6.

El agregado fino empleado fue de origen cuarzoso cumpliendo las dos condiciones exigidas por la norma UNIT 84:57 (MF entre 2.7 y 3.0, y gráfica usual en la categoría de agregado fino recomendable para su uso en hormigón), preparado mediante combinación de una arena fina y una gruesa en proporciones 30 % y 70 % respectivamente.

El agregado grueso empleado es del tipo piedra partida, de origen granítico, de fracción 5-14 mm.

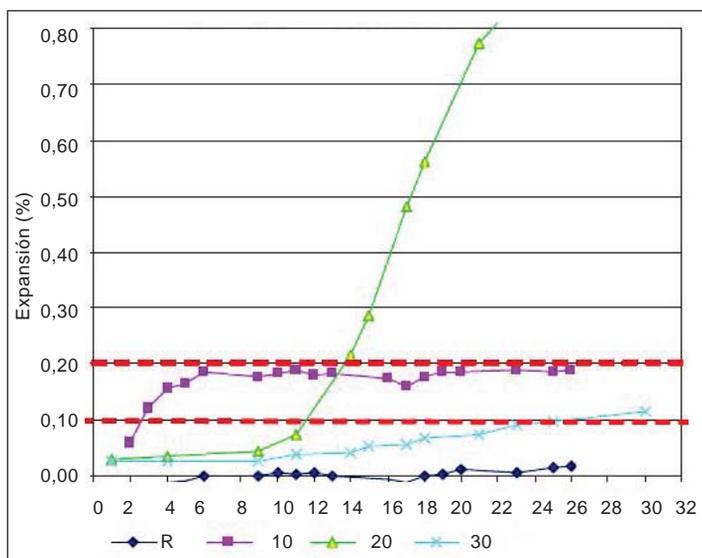
La relación agua/almorante de ambos hormigones fue de 0,5, correspondiente a un hormigón convencional. Los mismos fueron elaborados con hormigonera de eje inclinado y el orden de colocación de los materiales en ambas corresponde a la colocación inicial del agregado grueso con un tercio del agua total, posterior incorporación de cemento Portland, adición mineral y otro tercio del agua total y finalmente la incorporación del agregado fino y el agua restante.

### 4.3.3 Resultados obtenidos y discusión

Los resultados obtenidos se sintetizan de la siguiente manera:

En relación a la **reacción álcali agregado**, los resultados obtenidos se indican en la Figura 3 e incluyen el estudio de diferentes porcentajes de sustitución de cemento por ceniza de cáscara de arroz obtenida a partir de cáscara pretratada: 0 % (Ref.), 10 %, 20 % y 30 %.

En ella se puede apreciar que el estudio se extendió hasta los 26 y 28 días de edad, lo que supera lo indicado en la norma ASTM C1260 donde se plantea la edad de 14 días de inmersión alcalina como plazo para evaluar los valores de



**Figura 3.** Resultados obtenidos en ensayos de reacción álcali-agregado.

expansión (si resultan menores de 0,10 % se consideran inocuos y no se recomienda tener valores mayores de 0,20 %, pues es indicador de posibles reacciones deletéreas).

Cuando los valores resultan entre 0,10 % y 0,20% esta norma aconseja extender la duración del ensayo hasta los 28 días de edad, empleando criterios de aceptación adicionales. Algunos autores recomiendan emplear como valor de expansión crítico el 0,33% a dicha edad (Hooton y Rogers, 1992).

En relación a la reacción álcali agregado, se puede observar que la incorporación de 30 % de ceniza de cáscara de arroz pretratada no produce expansiones críticas, considerándose inocua.

Por su parte la incorporación de 10% de ceniza de cáscara de arroz si bien supera el valor considerado de actividad inocua (0,10% de expansión), se mantiene en el tiempo, por debajo del valor crítico (0,20% de expansión). Esto permite inferir que no provocará expansiones deletéreas.

**Cuadro 7.** Asentamiento de los hormigones (mm)

Hormigón	Asentamiento (mm)	Trabajabilidad
Referencia	150	Fluida
10% adición mineral amorfa	120	Fluida

**Cuadro 8.** Resistencia a compresión  $f_c$ , (MPa)

$f_c$ (MPa)	14 días	28 días	56 días	91 días
Referencia	28,87	32,03	34,27	43,3
10 % adición	24,25	25,4	30,27	38,6

La incorporación de 20% de ceniza de cáscara de arroz pretratada sin embargo, presenta un comportamiento disímil, superando a corta edad los valores admitidos en las normas y bibliografía especializada por lo que no es aconsejable su empleo en condiciones de posible presencia de humedad pues en el tiempo pueden ocurrir expansiones debido a la reacción si se emplean agregados potencialmente reactivos.

Los resultados obtenidos en **estado fresco**, relativos al **ensayo de asentamiento** de los hormigones con el Cono de Abrams se presentan en el Cuadro 7, donde se observa que el empleo de la adición mineral amorfa reduce el asentamiento de los hormigones pero la trabajabilidad está en el mismo rango .

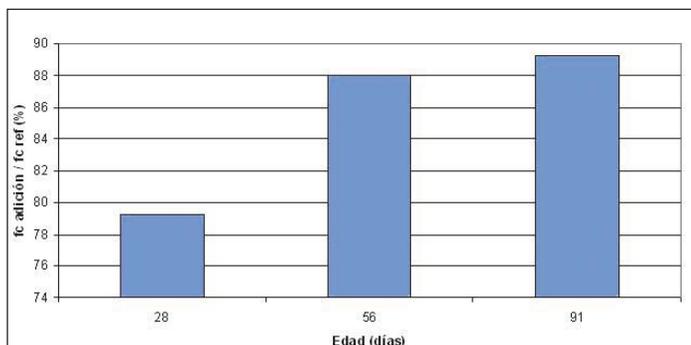
Los valores de **resistencia a compresión** a 14, 28, 56 y 91 días de edad alcanzados por cada uno de los hormigones estudiados se indican en el Cuadro 8.

Los resultados de resistencia a compresión permiten concluir que a los 28 días de edad, ambos hormigones (referencia y con 10 % de sustitución de

cemento por adición) superan el valor de 25 MPa, correspondiente a un hormigón convencional, de uso corriente en nuestro medio. Por otra parte la pérdida de capacidad resistente que conlleva el empleo de la adición acompaña el valor de porcentaje de cemento sustituido. Como se muestra en la Figura 4, la tendencia a mayores edades muestra un incremento de resistencia favorable del hormigón con adición en relación al hormigón de referencia, ya que las diferencias entre ambos se reducen. Ello concuerda con el comportamiento de las adiciones minerales puzolánicas, ya que la reacción puzolánica es lenta.

Los valores de **Módulo de elasticidad** a 28 días de edad corresponden a 41.23 GPa para la mezcla de referencia y de 36.23 GPa para la mezcla de 10 % de sustitución de cemento por adición mineral amorfa. Estos valores son coherentes con el valor relativo de resistencia a compresión alcanzado por cada tipo de hormigón y muestran que el hormigón de referencia resulta menos deformable que el hormigón con adición, pero la diferencia entre ellos es aproximadamente el 10 % (igual al porcentaje de cemento sustituido).

La **permeabilidad al aire** evaluada por el método Torrent a diferentes edades mediante el coeficiente  $kT$  ( $10^{-16}m^2$ ) y el valor de **resistividad eléctrica**  $r$  (kWcm) , a 28 días de edad, se indican en el Cuadro 7. Los resultados se corresponden con los valores de resistencia a compresión obtenidos. Los valores de permeabilidad al aire, son consistentes con los valores de resistencia a compresión y resultan aceptables para ambos



**Figura 4 .**  $f_c$  adición/  $f_c$  referencia, (%) en el tiempo.

**Cuadro 7.** Permeabilidad al aire y resistividad eléctrica

Permeabilidad al aire Mezcla	28 días			56 días			91 días		
	Kt	ρ	Clasific.	Kt	ρ	Clasific.	Kt	ρ	Clasific.
Referencia	0,053	14		0,109			0,178		
	0,011	11	Buena	0,013	s/d	Buena	0,034	s/d	Buena
	0,09	16		0,022			0,024		
10 % adición mineral amorfa	0,534	15		0,762			0,148		
	1,149	21	Normal		s/d	Normal		s/d	Normal
	0,499	18		0,810			0,176		

hormigones (clasificados como de clase buena y normal a la edad de 28, 56 y 91 días).

La **retracción** evaluada según el cambio porcentual de longitud de las probetas, a edades de hasta 91 días mostró que la incorporación de la adición mineral amorfa disminuye la retracción del hormigón, lo que resulta muy beneficioso pues implica menor fisuración por desecación con los correspondientes beneficios para la durabilidad de los hormigones en cuanto al ingreso de agentes agresivos (agua, sales, etc.).

La **penetración de cloruros** fue determinada en ambas dosificaciones obteniéndose los valores de corriente eléctrica, Q (Coulomb) y su correspondiente clasificación según norma ASTM C 1202 relativa a permeabilidad a iones cloruro, tal como se indican en el Cuadro 8.

En relación al **perfil de penetración de iones cloruro** los resultados de penetración en mm para las probetas ensayadas responden a los valores siguientes, Cuadro 9.

Estos valores arrojan como promedio de penetración de cloruros para cada hormigón: 15.6 mm en el caso de la referencia y 12.6 mm en el caso de 10 % de adición mineral amorfa.

El valor correspondiente de D (coeficiente de difusión) para cada uno de ellos es de:

Referencia  $D(\text{mm}^2/\text{s}) = 3.13 \times 10^{-8}$ , mientras que con 10% adición mineral amorfa  $D(\text{mm}^2/\text{s}) = 2.03 \times 10^{-8}$

El estudio de la permeabilidad al ingreso de iones cloruros permite observar que ambos hormigones (de referencia y con adición mineral amorfa), presentan una baja permeabilidad a los iones cloruros, por lo tanto, una excelente resistencia a la penetración de los mismos.

Complementariamente el estudio y determinación del coeficiente de difusión de cloruros determinada a través del método colorimétrico muestra que existe una menor difusión de cloruros en el hormigón con adición. Esto representa una ventaja respecto al ingreso de agentes agresivos que pueden tener implicancias en el deterioro de armaduras en el caso de piezas de hormigón armado.

**Cuadro 8.** Permeabilidad a iones cloruro (Ω)

Mezcla	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Promedio	Permeab. a iones cloruro
Referencia	1303	1574	1772	1549,7	Baja
10 % adición	1453	1489	1767	1569,7	Baja

**Cuadro 9.** Valores de penetración de iones cloruro (mm)

Hormigón	Probeta A		Probeta B		Probeta C	
	Lado a	Lado b	Lado a	Lado b	Lado a	Lado b
Referencia	18,2	15,8	14,0	15,3	12,7	15,0
10 % adición	17,5	18,7	10,1	10,4	12,1	11,1

**Cuadro 10.** Capacidad de succión ( C ) y Velocidad de succión (S)

t (s)	1800	3600	7200	10800	14400	18000	21600	86400	172800	259200	518400	604800
Cref adición	860,8	1038,0	1354,4	1658,2	1810,1	1924,1	2000,0	3151,9	3822,8	4215,2	4544,3	4582,3
	924,1	1215,2	1645,6	1911,4	2101,3	2177,2	2341,8	3696,2	4455,7	4860,8	5139,2	5126,6
	784,8	949,4	1303,8	1455,7	1582,3	1683,5	1658,2	2632,9	3113,9	3531,6	4215,2	4341,8
Prom S	<b>856,5</b>	<b>1067,5</b>	<b>1434,6</b>	<b>1675,1</b>	<b>1831,2</b>	<b>1928,3</b>	<b>2000,0</b>	<b>3160,3</b>	<b>3797,5</b>	<b>4202,5</b>	<b>4632,9</b>	<b>4683,5</b>
C10%	1000,0	1202,5	1632,9	1784,8	1949,4	2050,6	2050,6	3126,6	3658,2	4139,2	4670,9	4708,9
	835,4	1012,7	1341,8	1493,7	1632,9	1721,5	1784,8	2683,5	3253,2	3632,9	4329,1	4379,7
	784,8	974,7	1278,5	1430,4	1544,3	1658,2	1683,5	2557,0	3075,9	3481,0	4177,2	4291,1
Prom S	<b>873,4</b>	<b>1063,3</b>	<b>1417,7</b>	<b>1569,6</b>	<b>1708,9</b>	<b>1810,1</b>	<b>1839,7</b>	<b>2789,0</b>	<b>3329,1</b>	<b>3751,1</b>	<b>4392,4</b>	<b>4459,9</b>
												<b>4.81</b>

La **Absorción capilar** fue evaluada a través de la determinación de la Capacidad de succión C (g/m<sup>2</sup>) en el tiempo y de la velocidad de succión S. El Cuadro 10 indica los valores de C para las probetas de ambos hormigones y el correspondiente valor de S (g/m<sup>2</sup> . s 1/2).

Los resultados de absorción capilar muestran que el hormigón con adición mineral amorfa posee una capacidad y velocidad de succión menor a la del hormigón de referencia. Todo ello representa beneficios en relación a la penetración de agentes agresivos por medio acuoso cuando se emplea la adición.

#### 4.4 ESTUDIO DE COSTOS DE PRODUCCIÓN DE LA ADICIÓN

Actualmente se ha detectado que existe la tendencia por parte de las empresas de instrumentar procesos de valorización de los residuos que ellas generan. Esto puede ser realizado en las instalaciones de las empresas o tercerizado, caso en el que deben ser considerados costos adicionales relativos al transporte del residuo para su valorización.

En el caso de que la misma empresa generadora del residuo sea quien realiza la valorización, los costos son menores. Para el caso de la ceniza de cáscara de arroz, a los efectos de transformarla en la adición mineral amorfa, los costos se limitarían a adquirir e instalar un molino adecuado a los volúmenes de residuo, que permita alcanzar la finura necesaria para obtener un índice de actividad puzolánica adecuado y a costos generales.

La situación más desfavorable sería la tercerización, donde el costo de producción de la adición estaría determinado por el costo de las siguientes etapas:

- adquisición de la CCA pretratada: en relación a esto la ceniza de cáscara de arroz pretratada debe adquirirse seca a los efectos de permitir su optimización directa mediante proceso físico. En caso de no encontrarse en tal condición se debe prever su secado que dependerá del contenido de humedad de la misma y del volumen,
- transporte desde el lugar de adquisición hasta las instalaciones dispuestas para la optimización. Este costo dependerá de la distancia y los volúmenes transportados y del estado de la ceniza de cáscara de arroz pretratada (seca o húmeda),
- molienda: esta etapa introduce costos fijos relativos al equipamiento necesario (molino), su instalación y los costos operativos de su funcionamiento (según sistema de reposición manual o automatizado de la ceniza de cáscara de arroz pretratada en el molino). En relación al molino depende del tipo de molino a usar, si es molino de bolas como los empleados en la industria del cemento dependerá de la velocidad rotatoria, la carga de molienda, el tamaño de la alimentación y la descarga como la capacidad y la energía consumida. En el caso de ser del tipo de muelas dependerá de la cantidad de rodillos, velocidad de rotación del motor, cantidad de anillos, el tamaño de la alimentación y la

descarga y de la capacidad y también de las prestaciones en relación a la finura que se puede alcanzar,

En ambos escenarios deberán considerarse además costos generales:

- disposición de la adición para su aplicación: en el caso de que su disposición sea embalada los costos dependerán del tipo de embalaje seleccionado (sacos, tarrinas, etc.) En el caso de disponerse a granel se deberá considerar el costo de los silos apropiados para su acopio,
- costos de mantenimiento del equipamiento,
- implementación del sistema de gestión de calidad del producto final.

El cálculo de costos dependerá de las decisiones adoptadas en cada una de las etapas en cuanto a escala y dimensión del emprendimiento y los beneficios de cada una de las alternativas podrán ser advertidos a través de un estudio de inversión ajustado a las variables intervinientes y a las condiciones de mercado.

#### **4.5 CONTROL DE CALIDAD DE LA PRODUCCIÓN DE LA ADICIÓN Y DEL PRODUCTO OBTENIDO**

Como parte de la implementación de un sistema de aseguramiento de la calidad, se requiere identificar los puntos críticos del proceso y determinar los controles necesarios como la ejecución de un calendario de mantenimiento de equipos y ensayos que permitan tomar acciones correctivas para asegurarse estar dentro de las especificaciones requeridas.

Los puntos críticos del proceso de producción de la adición son la molienda y la disposición final, encontrándose estas etapas estrechamente vinculadas con la calidad del producto final.

En relación a la molienda de la ceniza obtenida a partir de cáscara de arroz pretratada, requerida para obtener un tamaño adecuado de partícula es necesario controlar algunas variables dependientes del molino a ser empleado, por ejemplo:

- en el caso de ser molino de bolas: la carga y diámetro de bolas, la relación cantidad de bolas/material a moler, tamaño de la alimentación y de la descarga, capacidad, velocidad rotatoria y el tiempo de molienda, tamaño de la alimentación y de la descarga,
- en el caso de ser molino de muelas, comúnmente empleados en la industria cerámica, velocidad de rotación del motor, cantidad de rodillos, cantidad de material a moler y tiempo de molienda, capacidad.

Son estos factores los que determinan la finura de la ceniza obtenida y por tanto la calidad de la adición.

En relación a la disposición final de la adición, en cualquiera de los dos casos posibles (embalada o a granel) se deberá verificar la no contaminación con otros productos (azúcares, fertilizantes, etc) que disminuyan la eficiencia de la adición para su empleo en hormigones. Adicionalmente en el caso de ser embalada es necesario identificar el producto a través de su nombre y marca, si corresponde, o datos del fabricante y la masa de la adición contenida en cada paquete.

Los ensayos y actividades detectadas como necesarias para el control de calidad del producto obtenido de este proceso son:

- control de la finura de la adición: el cual puede realizarse por dos caminos, a través del ensayo de granulometría por tamizado mecánico (UNIT 328) o por técnica laser o a través de la determinación del área BET, cada tres meses de producción,
- control de actividad puzolánica que puede realizarse a través del ensayo de determinación del índice de actividad puzolánica en morteros de cemento. (UNIT 1035 o el método acelerado de la norma ASTM C311), cada tres meses de producción,
- control de pureza de la adición, que puede ser realizada a través del ensayo de determinación de impurezas orgánicas según la norma UNIT-NM 49:02,
- verificación periódica del correcto funcionamiento del equipo de mo-

lienda por intermedio de la planificación de actividades de mantenimiento e inspección de los equipos,

- control de los requisitos químicos según la norma UNIT 1047, cada 15 días de producción.

Los tiempos indicados están de acuerdo a las recomendaciones para la producción de Sílice activa (Silica Fume), en la norma ASTM 1240:05.

En el caso de que la adición sea dispuesta a granel en silos, la toma de muestras para la realización de los ensayos antes mencionados debe considerar para la extracción de las mismas, extraer muestras de la parte superior del silo y de la boca de descarga de los mismos (luego de la descarga de por lo menos 1m<sup>3</sup> del flujo).

Los ensayos y actividades mencionadas permiten detectar la ocurrencia de problemas y corregirlos para garantizar la calidad del producto final.

## **4.6 CONSIDERACIONES Y RECOMENDACIONES PARA LA PRODUCCIÓN DE HORMIGONES CON ADICIÓN MINERAL AMORFA**

### **4.6.1 Consideraciones iniciales**

En este ítem son presentadas consideraciones y recomendaciones en relación al empleo de la adición mineral amorfa para elaborar hormigones, las cuales si bien son generales permitirán trasladar las experiencias realizadas a una obra o a una fábrica de hormigón premezclado.

Como en Uruguay no existe tradición de emplear adiciones en los hormigones quienes lo producen no están interesados, en general, en realizar grandes inversiones para modificar sus procesos de producción. Por esto para su aceptación los costos de producción del hormigón con adición tendrán que ser tan bajos como sea posible.

### **4.6.2 Selección de los materiales**

No se incorporan dificultades a la hora de la selección de materiales a emplear dado que solo se procede por sustitución de parte de cemento, pudiéndose utilizar cualquier cemento Pórtland normal (CPN) de los actualmente disponibles en nuestro país.

Se trabajó en la parte experimental con cemento Pórtland normal, usualmente empleado en hormigones.

Para realizar hormigones con adición mineral amorfa, de desempeño equivalente a los hormigones convencionales no es necesario incorporar aditivo, aunque si se quiere obtener mejores desempeños bajando la relación agua/cemento es posible optimizar la combinación cemento- aditivo superplastificante-adición con los métodos apropiados para ello. (ensayo de embudo de Marsh y mini- asentamiento). En este sentido debe considerarse que cuando se emplea esta adición mineral amorfa se deben elegir aditivos superplastificantes a base de naftaleno sulfonado, los cuales tienen buen comportamiento con las CCAs.

En el caso de existir diferentes productores de la adición mineral amorfa en nuestro país, el suministro de la misma deberá ser acompañado de la ficha técnica del producto que garantice el cumplimiento de los requisitos establecidos en las normas de referencia.

### **4.6.3 Dosificación de los hormigones**

Los métodos de dosificación tradicionales son aplicables cuando se emplea la adición mineral amorfa. La misma puede ser realizada en peso o en volumen teniendo en cuenta que la sustitución de cemento por la adición será realizada en peso o su correspondiente valor de densidad que deberá figura en la ficha técnica de la misma.

#### 4.6.4 Mezclado

Los hormigones con adición mineral amorfa son preparados de la misma forma que los hormigones convencionales, con el mismo equipamiento.

Cuando se quiere realizar hormigón en centrales dosificadoras con mezcla en el camión-hormigonera es conveniente cargar los camiones en dos etapas para obtener una mezcla homogénea, siendo más fácil producirlo en una central equipada con mezcladoras. La mezcladora puede ser del tipo de eje inclinado o vertical.

Cuando se emplea la adición mineral amorfa el orden sugerido de los materiales en la hormigonera es:

- 100 % de agregado grueso más 20 % de agua,
- 100 % de cemento + 100 % de adición mineral amorfa + 30 % de agua,
- 100 % de arena + 50 % de agua.

Los tiempos de mezcla son equivalentes a los de hormigones convencionales y deberá ser ajustado de acuerdo al equipamiento disponible.

#### 4.6.5 Control de la trabajabilidad

A los efectos de controlar la trabajabilidad del hormigón con adición mineral amorfa se puede usar el asentamiento por el método del tronco de cono según la NM 67-96, usado para caracterizar la trabajabilidad de hormigones convencionales.

#### 4.6.6 Evaluación de la calidad del hormigón con adición mineral amorfa

Es posible aplicar el mismo procedimiento de control de calidad usado para el hormigón convencional.

### 4.7 CONSIDERACIONES FINALES

a) *En relación a la obtención de la adición mineral amorfa* en base a proceso físico de molienda se mostró como

viable alcanzándose las características físicas requeridas por la norma de referencia y permitió el desarrollo de las propiedades puzolánicas de la adición.

Cabe observar que el cumplimiento de las características químicas requeridas para la adición fueron alcanzados empleando el procedimiento de pretratamiento en solución de 1NHCl, descrito en el capítulo anterior.

b) *En relación a su incidencia en el empleo para la elaboración de hormigones* se puede concluir que:

En estado fresco:

- es viable la elaboración de hormigones con 10 % de sustitución de cemento por adición mineral amorfa obtenida del pretratamiento de la cáscara de arroz, empleando materiales nacionales en condiciones de elaboración equivalentes a las empleadas en hormigones convencionales.

En estado endurecido:

- el desempeño mecánico y la permeabilidad al aire de hormigones con 10% de sustitución de cemento por adición mineral amorfa obtenida de la cáscara de arroz sometida al pretratamiento determinado en el presente proyecto a cortas edades es algo inferior al de los hormigones de referencia. Esta reducción resulta acorde al porcentaje de cemento sustituido por la adición. A pesar de esto los valores absolutos de resistencia a compresión, módulo de elasticidad y permeabilidad al aire son aceptables y permiten elaborar hormigones de prestaciones equivalentes a los hormigones convencionalmente empleados en nuestro medio.

A mayores edades se muestra un incremento de resistencia mucho mayor en los hormigones con adición en relación al hormigón de referencia, reduciéndose las diferencias entre ambos que surgían a cortas edades.

- El desempeño en relación a durabilidad, vinculado a la permeabilidad y difusión de iones cloruro y absorción capilar de agua, resulta ser mejor en los hormigones con adición que en

los hormigones de referencia elaborados sólo con cemento. Esto resulta relevante para la selección de este tipo de hormigón en medios expuestos y al ingreso de agentes agresivos por vía acuosa. Por esto el empleo de la adición obtenida mejora la durabilidad de los hormigones en relación a las propiedades estudiadas.

- El desempeño en relación a la retracción mostró que la incorporación de la adición mineral amorfa disminuye la retracción del hormigón, lo cual es muy importante pues implica menor fisuración por desecación con los correspondientes beneficios para su durabilidad frente a agentes agresivos (agua, sales, etc.).
- En relación a la reacción álcali agregado, la incorporación de 10 % o 30% de adición no produce expansiones deletéreas. Otros porcentajes de sustitución de cemento por la adición deben ser estudiados en cuanto a esta reacción.

c) *En relación a los costos de producción de la adición:* el cálculo de costos de la producción de la adición dependerá de las decisiones adoptadas en cada una de las etapas desde la obtención del residuo (ceniza de cáscara de arroz).

Los costos serán diferentes según el proceso de valorización se realice en la propia empresa generadora del residuo o tercerizado y dependerá también de la escala y dimensión del emprendimiento. A los efectos de evaluar la relación costo-beneficio de cada una de las alternativas es necesario definir previamente las variables intervinientes para establecer un proyecto de inversión ajustado a las condiciones de mercado.

d) *En relación al control de calidad del proceso y del producto* se identificaron los puntos críticos del proceso (molienda y disposición final) y se determinaron los controles y ensayos necesarios, así como su frecuencia, que permitirán tomar acciones correctivas para asegurarse estar dentro de las especificaciones requeridas.

e) *En relación a la producción de hormigones con adición mineral amorfa* las consideraciones y recomendaciones

presentadas en este capítulo, que sintetizan el Manual de Recomendaciones para la elaboración, control de calidad y aplicación de la adición mineral amorfa obtenida de la ceniza de cáscara de arroz, permiten concluir que tanto en lo relativo a selección de los materiales, dosificación de los hormigones, mezclado y control de la trabajabilidad y de la calidad, no existen diferencias con los hormigones convencionales en los cuales se utiliza solamente cemento como material aglomerante. De esta manera no se introducen cambios en las prácticas de elaboración del hormigón aplicadas habitualmente en nuestro medio.

Considerando que en Uruguay no existe tradición de emplear adiciones en los hormigones, y que no es necesario realizar inversiones para modificar el proceso de producción del hormigón su aceptación estará basada en el costo que se le dé a la adición.

La adición se utiliza sustituyendo parte del cemento por ella, y en la medida que su costo sean inferior a éste, resultará en una economía en cuanto a la producción del hormigón. Sin embargo su beneficio no se ve limitado a la reducción de costos de producción del hormigón solamente, sino que debe ser considerado el aumento de la durabilidad que la incorporación de la adición confiere a los hormigones.

Esto podría posicionar a largo plazo a la adición mineral amorfa en igualdad de condiciones con otras adiciones que se comercializan a nivel internacional, como es el caso de la microsílíce.

## 4.8 BIBLIOGRAFÍA

- AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS.** 2007. ASTM C 1260: 2007. Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method). USA.
- AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS.** 2010. ASTM C227 - 10 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method). USA.
- AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS.** 2010. ASTM C490/C490M - 10 Standard Practice for Use of

Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete. USA.

**AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS.** 2010. ASTM C1202 - 10 Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. USA.

**ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS.** 2009.NBR 9778,: 2009. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Brasil.

**ENTE NAZIONALE ITALIANO DI UNIFICAZIONE.** 1992. UNI 9944:1992. Corrosione e protezione dell'armatura del calcestruzzo. Determinazione della profondità' di carbonatazione e del profilo di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo. Italia.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2004. UNIT 1090:2004. Hormigón. Método para el uso de encabezado con placas de elastómero en la determinación de la resistencia a la compresión de probetas cilíndricas de hormigón endurecido. Uruguay.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 1998. UNIT 1035:1998. Materiales puzolanicos. Determinación de actividad puzolanica. Índice de actividad puzolanica con cemento. Uruguay.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 1999. UNIT 1047:1999. Materiales puzolanicos. Definiciones y requisitos. Uruguay.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2005. UNIT 1050:2004. Proyecto y Ejecución de Estructuras de Hormigón en masa o armado. Uruguay.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2004. UNIT 1088: 2004. Hormigón. Determinación del modulo estático de elasticidad y de deformación y de la curva tensión – deformación. Uruguay.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 1998. UNIT NM 101:1998. Hormigón. Ensayo de compresión de probetas cilíndricas. Uruguay.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2008. UNIT-ISO 9001:2008. Sistemas de gestión de la calidad- Requisitos (ISO 9001: 2008, IDT) Uruguay.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2007. UNIT-ISO/TR 10013:2001. Directrices para la documentación de sistemas de gestión de la calidad (ISO/TR 10013, 2001, IDT) Uruguay. Adopción UNIT.

**INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2007. UNIT-ISO/TR 10005:2005. Sistemas de gestión de la calidad – Directrices para los planes de calidad (ISO 10005: 2005, IDT) Uruguay. Adopción UNIT.

**MEHTA, P.K.** 1994. Highly durable cement products containing siliceous ashes. United States Patent Number 5,346,548. Sep.13, p. 15.

**SWISS STANDARD.** 2003. Concrete Structures – Supplementary Specifications. Annex E: On Site Air Permeability, according to the Torrent method. SIA 262:2003, Zurich, Swiss.



Gemma Rodríguez de Sensale,  
Carola Romay,

Instituto de Ensayo de Materiales,  
Facultad de Ingeniería.

## 5. ELABORACIÓN DE CEMENTO PORTLAND PUZOLÁNICO EN BASE A LA CCA AMORFA

En este capítulo relativo a la elaboración de Cemento Portland Puzolánico (CPP) en base a ceniza de cáscara de arroz amorfa (CCA) se consideran los aspectos generales del CPP en cuanto a su desarrollo a nivel mundial y principales usos, analizando la viabilidad del empleo de la CCA amorfa obtenida en el presente proyecto para la elaboración de un CPP nacional.

Se presentan los resultados obtenidos del análisis de pastas y morteros elaborados con este tipo de CPP y se comentan alternativas posibles para su producción.

Asimismo se realizan consideraciones relativas a los costos de producción y viabilidad económica ambiental del CPP.

Finalmente se establecen algunas consideraciones finales y se señalan las referencias bibliográficas correspondientes al capítulo.

### 5.1 ASPECTOS GENERALES

El Cemento Portland puzolánico (CPP) es un material de construcción, aplicable a la elaboración de morteros y hormigones, caracterizado por la inclusión de una puzolana.

Ésta se define como un material silíceo o silico-aluminoso que por sí solo posee escasa o ninguna actividad aligerante, pero que en presencia de agua y si está finamente dividido, reacciona con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente, formando compuestos hidráulicos semejantes a los originados en la hidratación del cemento Portland.

El uso de cementos puzolánicos, es decir con incorporación de puzolanas, conoce en todo el mundo un desarrollo considerable, debido a las ventajas que proporciona su empleo y que pueden vincularse fundamentalmente con:

- beneficios en relación a mejoras en las propiedades mecánicas y de durabilidad de los morteros y hormigones,
- beneficios económicos por la sustitución de cemento Portland por puzolanas de menor costo de obtención,
- beneficios ambientales derivados de la reducción de emanaciones de CO<sub>2</sub> debido al menor consumo de materiales y combustible para la producción de cemento portland y en ciertos casos, al empleo de puzolanas obtenidas de residuos.

En la región, países como Argentina y Brasil producen y comercializan algunos cementos Portland puzolánicos a partir de la adición de diferentes puzolanas.

En Brasil pueden encontrarse:

- CPI-S – Cemento Portland Común con Adición (1 a 5 % de puzolana): recomendado para construcciones en general.
- CPII-Z: Cemento Portland Compuesto con Puzolana: empleado en obras civiles en general, subterráneas, marítimas e industriales. Puede ser utilizado para morteros u hormigones convencionales, armados o pretensados y para prefabricación. Según los fabricantes posee buenas propiedades de impermeabilidad lo

que le confiere mayor durabilidad que los cementos comunes.

- CP IV: Cemento Pórtland Puzolánico, con 15% a 50% de puzolana. Es recomendado para obras corrientes, tanto en morteros como en hormigones simples, armados y pretensados, así como para prefabricados. Está especialmente indicado para obras expuestas a la acción del agua en corrientes y ambientes agresivos. La impermeabilidad y resistencia de los hormigones que lo emplan son superiores a los elaborados con cementos comunes a edades avanzadas.

Posee un bajo calor de hidratación por lo cual también se recomienda en obras que requieren altos contenido de cemento.

En Argentina una de las mayores empresas del mercado ofrece:

- Cemento Pórtland Puzolánico CP40 (ARS) Altamente resistente a los Sulfatos. Está recomendado para estructuras en contacto con agua, suelos o ambientes con alto contenido de sulfatos.
- Cemento Pórtland Puzolánico CP40 (ARS-RRAA) Altamente resistente a los Sulfatos, Resistente a la Reacción Álcali Agregado. Se lo emplea en estructuras masivas, ex-

puestas a altos contenidos de sulfatos y áridos reactivos.

- Cemento Pórtland Puzolánico CP30 (ARS, RRAA, BCH) Altamente resistente a los Sulfatos, Resistente a la Reacción Álcali Agregado y de Bajo Calor de Hidratación. Se recomienda para estructuras masivas, expuestas a altos contenidos de sulfatos cuando se utilizan áridos reactivos y cuando no se requieren elevadas resistencias.

En nuestro país, sin embargo, no se dispone actualmente de ningún tipo de CPP de origen nacional, pero la norma UNIT 20 lo contempla como uno de los tipos de cementos aplicables para las obras civiles en nuestro país y establece los requisitos que debe cumplir. Si bien originalmente el porcentaje de puzolana estaba restringido al intervalo 15 a 50 %, desde el año 2003 este intervalo se incrementa desde el 6 % al 50 %.

El hecho de no disponer aun de un CPP nacional restringe el uso de puzolanas a la importación de la misma y a su incorporación al cemento en el momento de elaborar morteros y hormigones, o bien a la importación y empleo de CPP del extranjero.

La norma UNIT 20:2003, establece que el Cemento Portland Puzolánico CPP debe cumplir algunos requisitos mecánicos, físicos y químicos. Los mismos responden a:

a) requisitos mecánicos

Categoría	Resistencia a la compresión (MPa)				Ensayos de referencia
	2 DÍAS	7 DÍAS	28 DÍAS		
CPP 30	-	Min 16	Min 30	Max 50	UNIT 525
CPP 40	Min 10	-	Min 40	Max 60	
CPP 50	Min 20	-	Min 50	-	

b) requisitos químicos

Requisitos	Unidad	Máximo	Ensayos de referencia
Pérdida por calcinación	g/100 g	5,0	UNIT NM 18
Magnesio expresado como MgO		6,0	UNIT NM 14
Sulfato, expresado como SO <sub>3</sub>		3,5	UNIT NM 16
Cloruro Cl <sup>-</sup>		0,10	UNIT 1013
puzolanicidad		Satisfacer el ensayo	UNIT NM 201

b) requisitos físicos

Requisitos		g/100 g unidad	Mínimo	Máximo	Ensayo de referencia
Finura	Residuo sobre tamiz de 75 micras	g/100 g	-	15,0	UNIT 1064
	Superficie específica	m <sup>2</sup> /kg	250	-	UNIT NM-76
Constancia de volumen	Ensayo de expansión en autoclave	%	-	0,9	UNIT 514
Tiempo de fraguado	Inicial	Min	45	-	UNIT NM 65
	Final	h	-	10	

En el presente capítulo se presentan los resultados alcanzados en la ejecución del proyecto en relación a la elaboración y empleo de un CPP elaborado en base a la CCA amorfa obtenida del pretratamiento de la cáscara de arroz en solución de 1N HCl.

## 5.2 VIABILIDAD DEL EMPLEO DE LA CCA AMORFA PARA LA ELABORACIÓN DE CPP

En el proyecto FPTA 285 fue estudiada la incidencia del empleo de la CCA amorfa en la elaboración de pastas y morteros, con el objetivo de determinar su desempeño y evaluar si se cumplen los principales requisitos establecidos en la norma de referencia para la obtención de un CPP nacional en base a CCA amorfa, de acuerdo a la propuesta de investigación presentada originalmente.

### 5.2.1 Planificación experimental

**a) Estudio de Pastas:** el análisis en pastas incluyó el estudio en estado fresco de: asentamiento, demanda de agua (UNIT-NM 43) para diferentes porcentajes de sustitución de cemento por CCA amorfa variable entre 0 %, 10 %, 20 %, 30 % y 40 %, tiempo inicial y final de fraguado (UNIT NM 65).

**b) Estudios de Morteros:** los ensayos en morteros estuvieron dirigidos a evaluar los efectos de la incorporación de la CCA amorfa en sus propiedades en estado endurecido en el tiempo. En primera instancia fueron evaluadas de acuerdo a la norma UNIT 525, estudiando a la resistencia a flexión y compresión de morteros de cemento y morteros con

diferentes porcentajes de sustitución de cemento por CCA amorfa a 2, 7 y 28 días de edad. Se evaluaron mezclas de referencia con 100 % cemento, y con sustituciones de 10 %, 20 % y 30 % de cemento por CCA amorfa.

### 5.2.2 Resultados obtenidos y discusión

Los resultados obtenidos de la etapa experimental se sintetizan de la siguiente manera:

#### a) Pastas

En relación al **asentamiento** de las pastas, los valores obtenidos de aditivo necesarios para obtener igual asentamiento de las pastas con diferentes porcentajes de CCA amorfa, que en la pasta de referencia sin ceniza, figuran en el Cuadro 1.

Estos valores muestran que a medida que aumenta el porcentaje de CCA amorfa la demanda de aditivo resulta mayor para alcanzar igual asentamiento que la pasta de referencia. Durante la preparación de las pastas pudo observarse además que la incorporación de 40 % de

**Cuadro 1.** Cantidad de aditivo superplastificante (% en peso del cemento) determinada durante el ensayo de asentamiento de las pastas

Pasta	Aditivo (%)
Referencia	0
10 % CCA	1
20 % CCA	5
30 % CCA	21,7
40 % CCA	36,7

CCA amorfa en sustitución de cemento requería dosis no razonables de aditivo para lograr la mezcla de los materiales, ya que excedían los límites aconsejados por el fabricante, lo cual puede dar lugar a efectos colaterales perjudiciales y debido a ello no fueron incluidas en los ensayos subsiguientes.

En relación a la **demanda de agua** de las pastas los resultados obtenidos se indican en el Cuadro 2, comparando valores para CCA amorfa obtenida de la quema de cáscara pretratada en laboratorio y valores de CCA residual, obtenida a nivel industrial en la caldera de Arroz Uruguayo S.A.

**Cuadro 2.** Demanda de agua para las diferentes pastas

Pasta	Demanda de agua	
	CCA amorfa	CCA residual
Referencia	0,288	
10 % CCA	0,378	0,332
20 % CCA	0,568	0,475
30 % CCA	0,6	0,6

La demanda de agua es consistente con los porcentajes de sustitución, pues puede observarse que a mayor porcentaje de sustitución de cemento por CCA amorfa mayor resulta la demanda de agua. Por otra parte la CCA amorfa presenta valores superiores a los de la CCA residual en el caso de 10 % y 20 % de sustitución. Para

30 % de sustitución la demanda de agua es igual en ambos tipos de CCA.

En relación al **tiempo de inicio y final de fraguado** evaluado empleando el aparato de Vicat se pudo determinar que el inicio y final de fraguado para las pastas con 10 y 20 % de CCA amorfa se desplaza notoriamente en el tiempo respecto a las pastas de referencia sin ceniza, mientras que para el 30 % el desplazamiento es mas leve.

Los valores de inicio y final de fraguado para cada una de las pastas responden a lo que se indica en el Cuadro 3.

El inicio y final de fraguado mostró que existen diferencias sustanciales entre la pasta de referencia sin ceniza y los diferentes porcentajes de sustitución empleados. Por lo que el empleo de la CCA influye en los tiempos de fraguado.

Con respecto al tiempo inicial de fraguado los porcentajes de 10 % y 20 % de sustitución aceleran notoriamente el fraguado, mientras que el 30 % provoca cierto retraso.

Con respecto al final de fraguado, todas las pastas con CCA mostraron un tiempo mayor que el de la referencia.

**b) Morteros**

En relación a las propiedades mecánicas de **resistencia a tracción** (ft) y **a compresión** (fc) de los morteros, el Cuadro 4 indica los valores alcanzados a 2, 7 y 28 días respectivamente.

**Cuadro 3.** Tiempo (min) de inicio y final de fraguado para pastas de referencia, 10 % de CCA, 20 % de CCA y 30 % de CCA de sustitución

	Referencia	10 % CCA	20 % CCA	30 % CCA
Inicio de fraguado (min)	245	132	103	260
Final de fraguado (8min)	465	545	525	540

**Cuadro 4.** Resistencia a flexión ft y a compresión fc en MPA de morteros con diferentes % de sustitución de cemento por CCA amorfa

	ft (MPA)			fc (MPA)		
	2 días	7 días	28 días	2 días	7 días	28 días
Referencia	3,6	6,1	9,8	14,2	31,1	39,3
10 % CCA	2,6	4,9	7,8	12,5	26,0	30,8
20 % CCA	2,2	4,6	6,6	12,1	23,3	29,0
30 % CCA	2,1	2,6	6,7	11,7	14,0	27,4
40 % CCA	0,8	*	*	5,2	*	*

\* fue descartado según desempeño a 2 días, de acuerdo a lo indicado en la Norma UNIT 20.

Los resultados de resistencia a compresión de los morteros con 10 % de sustitución de cemento por CCA amorfa cumplen los requisitos mecánicos establecidos en la norma UNIT 20, al superar los límites indicados en la misma.

Este resultado es comparable con los obtenidos de ensayos realizados empleando ceniza de cáscara de arroz amorfa obtenida con combustión controlada procedente de USA (32 MPa a 28 días de edad). Adicionalmente, fueron realizadas probetas con 10 % de sustitución por cemento con CCA residual, obteniéndose como resultado el valor de 35,7 MPa a 28 días de edad.

Los resultados de resistencia a compresión de los morteros con sustituciones de 20 %, 30 % y 40 % de cemento por CCA amorfa no cumplen los requisitos establecidos en la norma UNIT 20, ya que:

- para las edades de 2 días con 40 % de CCA amorfa no se superan los 10MPa,
- para las edades de 7 días con 30 % de CCA amorfa no se superan los 16 MPa y
- para las edades de 28 días con 20 y 30 % de CCA amorfa no se alcanzan los valores de 30MPa.

Además de los ensayos indicados por la norma UNIT 20, fueron realizados ensayos a mayores edades (56 días), obteniéndose como resultados 52,6 MPa para las probetas de control sin ceniza, 41,5 MPa para las probetas con 10 % de sustitución de cemento por CCA amorfa, observándose aumentos de las resistencias en ambos casos.

Para las cenizas de cáscara de arroz amorfa obtenida con combustión controlada procedente de USA y para la residual los valores alcanzados fueron muy similares a los obtenidos a los 28 días de edad 36 MPa y 32,6 MPa respectivamente.

Esto indica un comportamiento en el tiempo superior para la CCA amorfa obtenida mediante el pretratamiento ácido en este Proyecto, en comparación a las ceniza de cáscara de arroz de otras procedencias estudiadas.

### 5.3 ELABORACIÓN DEL CPP

El CPP puede ser elaborado por dos procedimientos: mediante la incorporación de la puzolana directamente al cemento Pórtland normal o bien moliendo la CCA amorfa conjuntamente con el clínker en el proceso de elaboración tradicional del cemento.

En el primero de los casos el proceso de molienda debe seguir las indicaciones establecidas en el capítulo 4 del presente informe y en el Manual para la elaboración, control de calidad y aplicación de la adición mineral amorfa obtenida de la ceniza de cáscara de arroz realizado en el marco del Proyecto FPTA 285.

Este proceso permite alcanzar una finura semejante a la del cemento Pórtland, en el orden de 8 micrómetros que favorece mejores resultados en relación a las propiedades mecánicas y de durabilidad de morteros y hormigones.

Cabe observar que una vez obtenida la finura deseada en la CCA amorfa, la adición de la puzolana al cemento puede realizarse en el momento de su empleo en morteros y/u hormigones o previamente al empaquetado del cemento para su comercialización como CPP.

El segundo procedimiento de obtención del CPP refiere a la molienda conjunta del clínker y la CCA amorfa, lo cual es ventajoso pues garantiza la finura homogénea de las partículas de ambos materiales y el mayor aprovechamiento de todos los equipos disponibles en una fábrica de cemento Portland convencional, ampliando su línea de producción a nuevos productos.

### 5.4 ESTUDIO DE COSTOS DE PRODUCCIÓN Y ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD ECONÓMICA AMBIENTAL DEL CPP

En relación a los costos de producción del CPP en el caso de una fábrica de cemento Pórtland tradicional se ha detectado que no se incurre en la adquisición de nuevos equipamientos.

Esto se debe a que a las instalaciones de acopio de los materiales (para

cemento, clínquer, etc.) son apropiados también para el acopio de la CCA amorfa, por ejemplo ANCAP en un mismo depósito techado acopia clínquer y materias primas para su elaboración. Por esto ese mismo depósito puede albergar la CCA que no requiere condiciones ambientales especiales.

Toda fábrica de cemento luego de elaborar el clínquer lo debe moler, y para eso dispone de molinos apropiados para alcanzar la finura requerida al cemento. Es posible realizar la molienda conjunta del clínquer con la ceniza amorfa garantizando de este modo que ambos materiales resulten de igual finura y se encuentran homogéneamente mezclados obteniéndose así el CPP.

Para la elaboración del CPP, los costos adicionales que una planta de cemento Pórtland debe considerar están relacionados con:

- costo de la CCA amorfa
- costo del transporte a la planta, que dependerá de la distancia a recorrer desde el lugar de origen de la ceniza y del medio de transporte a utilizar.

En el otro caso posible, en que la elaboración del CPP sea realizada fuera de una planta de cemento, deben considerarse como costos de producción los relativos a:

- costo de la puzolana (adición mineral amorfa),
- costo del transporte de la puzolana a la planta de elaboración de CPP, que dependerá de la distancia a recorrer desde el lugar de origen de la puzolana y del medio de transporte a utilizar,
- costo del cemento,
- costos inherentes a la comercialización (ensacado o a granel).

La primera de las opciones planteadas presenta la ventaja de que se optimizan al máximo los recursos disponibles de una fábrica de cemento instalada, lo cual se presume redundará en menores costos finales para la producción de CPP, en comparación con la segunda alternativa.

En relación al estudio de la viabilidad económica ambiental de la producción de cemento Pórtland puzolánico (CPP)

fueron analizados los métodos que se aplican habitualmente para la evaluación de los costos ambientales directamente vinculados a la producción de cemento Pórtland así como los efectos positivos de la sustitución parcial de clínker por adiciones para su elaboración.

Estos métodos establecen como parámetro de evaluación fundamental la cuantificación de emanaciones de CO<sub>2</sub> resultantes de los procesos industriales asociados a la producción de cemento Pórtland. Esta cuantificación se basa en considerar las emanaciones resultantes de los procesos de calcinación de la piedra caliza, de la quema de combustibles fósiles y de las reducciones de tales emanaciones por adición de puzolanas en el cemento. Cada una de estas emanaciones puede ser evaluada por tonelada de cemento producido y por tonelada de Hormigón elaborado con dicho cemento.

Tomando en cuenta que la empresa estatal ANCAP es la que produce la mayor cantidad de CP en nuestro país, se calcularon los valores de emisión de CO<sub>2</sub> que corresponden a las dos plantas de la misma (en Lavalleja y Paysandú, respectivamente), llegándose a un 3,5 % menos de emisión de CO<sub>2</sub> cuando se elabora CPP en comparación con el CP convencional (CPN).

## 5.5 CONSIDERACIONES FINALES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este Proyecto, se pueden sustituir porcentajes de hasta 10% en peso de clínker o de cemento por puzolana, según la forma en que se proceda para la obtención del CPP, como fue mencionado anteriormente.

Este CPP puede ser empleado posteriormente para la elaboración de morteros y hormigones, sin que se aprecien diferencias significativas en sus propiedades mecánicas y de durabilidad en comparación con morteros y hormigones convencionales. Esto se aprecia en los resultados presentados en este capítulo para morteros y en el capítulo 4 para hormigones, donde se sustituyó 10 % de cemento por la puzolana obtenida.

En relación a los costos de producción del CPP resulta evidente que la elaboración del mismo en una planta de cemento tradicional optimiza al máximo los recursos disponibles y puede resultar en menores costos finales.

En relación a la viabilidad económica ambiental de su producción se pudo constatar que la utilización de 10% de puzolana en lugar de clínquer produce una reducción de 3,5% de emisión de CO<sub>2</sub>, por lo que desde el punto de vista ambiental la elaboración del CPP es altamente recomendable.

Como resultado del Proyecto FPTA, también se elaboró el Manual de Recomendaciones para elaboración y uso de CPP elaborado con CCA

## 5.6 BIBLIOGRAFÍA

- ANCAP.** 2010. Informe dirigido al Directorio referente a la auditoría de los estados contables individuales por el ejercicio anual terminado el 31 de diciembre de 2009. KPGM.
- CORDEIRO, GUILHERME CHAGAS.** 2006. Tesis Doctoral. «Utilizacáo de Cinzas do Bagaco de Cana de Acucar e da Casca de Arroz como aditivos minerais em concreto». Universidad Federal de Río de Janeiro, Brasil.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2003. UNIT 20:2003. Cementos Portland para uso general. Definiciones y requisitos. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2004. UNIT NM 43:2004. Cemento Pórtland. Determinación de la pasta de consistencia normal. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2001. UNIT 525:2001. Cementos. Método de ensayo. Determinación de resistencias mecánicas. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2001. UNIT 14:2001. Cemento. Análisis químico. Método de arbitraje para la determinación de dióxido de silicio, óxido férrico, óxido de aluminio, óxido de calcio y óxido de magnesio. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2009. UNIT NM 16:2009. Cemento Portland. Análisis químico. Determinación de trióxido de azufre. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2004. UNIT NM 18:2004. Cemento. Análisis químico. Determinación de la pérdida por calcinación. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2004. UNIT NM 65:2004. Cemento Portland. Determinación del tiempo de fraguado. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2004. UNIT NM 76:2004. Cemento Portland. Determinación de la finura mediante la permeabilidad al aire (método de blaine). Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2004. UNIT NM 201:2004. Cemento Portland puzolanico. Determinación de la puzolanicidad. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2009. UNIT 514:2009. Cemento. Ensayo en autoclave para determinar la estabilidad del volumen. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 1997. UNIT 1013:1997. Cemento Portland. Análisis químico. Determinación del contenido de cloruro. Uruguay.
- INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TÉCNICAS.** 2000. UNIT 1064:2000. Cementos. Método de determinación de la finura por tamizado húmedo con tamiz 75 µm. Uruguay.



## 6. CONSIDERACIONES FINALES

La presente publicación estuvo dirigida a difundir las investigaciones realizadas en el marco del Proyecto FPTA 285 y contribuir en la valorización del residuo de la quema de la cáscara de arroz obtenida como resultado de la producción arroceras en nuestro país.

Los factores fundamentales que justifican la misma están vinculados con la sostenida producción de arroz nacional, de la cual resulta un residuo acumulado, cuya disposición final aún no ha sido resuelto a gran escala y que en las condiciones actuales de obtención representa un factor de contaminación ambiental y sanitaria.

Los objetivos de investigación planteados en este escenario por el proyecto estuvieron dirigidos a:

- Establecer un proceso de pretratamiento de la cáscara de arroz que permita con cualquier quema de la misma obtener una ceniza no perjudicial a la salud (amorfa).
- Desarrollar una adición mineral amorfa a partir de dicha ceniza amorfa.
- Desarrollar en nuestro país un nuevo tipo de cemento, (Cemento Pórtland Puzolánico) mediante la sustitución de parte de clínker por la adición mineral amorfa obtenida.

A partir de los resultados obtenidos, su análisis y discusión en los capítulos anteriores se pueden enumerar las siguientes conclusiones finales en relación a los tres productos generados en el Proyecto:

En relación al producto 1 - PRETRATAMIENTO DE LA CÁSCARA DE ARROZ PARA OBTENCIÓN DE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ AMORFA.

El pretratamiento más apropiado, de acuerdo a lo investigado en el proyecto, corresponde a la solución de 1N HCl durante 1 hora, coincidiendo con los resultados obtenidos por FERNANDES POUHEY (2006) y FENG (2003). En caso de hacerse el pretratamiento con agitación mecánica la velocidad y tiempo de exposición al ácido deben ser estudiados según el equipo disponible a nivel industrial para ello.

El pretratamiento en solución ácida con 1N HCl produce reducción de picos cristalinos y eliminación de los metales pesados presentes en la cáscara. La ceniza de cáscara de arroz obtenida a partir de cáscara pretratada en solución de 1NHCl es de características amorfas. De acuerdo a los resultados obtenidos es posible la optimización del tiempo de exposición de la cáscara a la solución de 1N HCl incorporando agitación mecánica al proceso.

Los resultados obtenidos de los estudios complementarios al pretratamiento adoptado (MEB, fluorescencia de rayos X, EDS) permiten confirmar adicionalmente la viabilidad de la aplicación de los parámetros propuestos (1N HCl durante 1 hora) trasladando las condiciones operativas empleadas en laboratorio a los equipos industriales específicos.

La solución ácida de 1N HCl se puede reutilizar y disponer finalmente de forma segura mediante neutralización

Luego del pretratamiento la cáscara debe ser lavada a los efectos de eliminar las trazas de ácido resultantes de la inmersión en solución ácida y no perjudicar la vida útil de los hornos en que se calcine. En el proyecto se determinó que se requieren por lo menos 2 lavados.

Cabe observar que en la planta de Alegrete, Brasil, mencionada en el ítem 3.4, se están realizando 3 lavados. Por lo que los resultados obtenidos en el presente proyecto son comparables.

En relación a la neutralización de los efluentes del proceso de pretratamiento, su reutilización y disposición de forma segura, se estudiaron dos alternativas de neutralización: bicarbonato de sodio e hidróxido de sodio. En relación a ello se concluye que la neutralización más apropiada resulta de aplicar hidróxido de sodio.

El estudio de la implementación a nivel de empresa, y los costos totales del proceso fue realizado en profundidad estudiando, con el objetivo de optimizar el uso de reactivos y de agua, tecnologías alternativas a la neutralización, llegando incluso a establecerse parámetros de diseño para membranas de diálisis. Comparando el costo anual en consumo de reactivos entre el sistema de neutralización y de diálisis se llegó a que el ahorro es cercano al 80 %.

Se confrontaron los costos de la solución propuesta en el presente proyecto con los del emprendimiento denominado GEEA-SBS (Geradora de Energia Elétrica Alegrete Ltda. e Silica Brasil Sul Ltda.). Este análisis permitió concluir que los costos son muy cercanos y validan los resultados obtenidos en el proyecto FPTA 285 para el producto No.1

#### Producto 2 – ADICIÓN MINERAL AMORFA A PARTIR DE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ SOMETIDA A PRETRATAMIENTO ÁCIDO Y EFECTOS DE SU EMPLEO EN HORMIGONES.

En relación a la obtención de una adición mineral amorfa a partir de ceniza de cáscara de arroz sometida al pretratamiento desarrollado, de los estudios realizados que se presentan en el capítulo 4 de esta publicación, se puede concluir que :

a) Es viable la obtención de una adición mineral amorfa en base a proceso físico de molienda alcanzándose las características físicas requeridas por la norma de referencia y también el desarrollo de las propiedades puzolánicas de la adición.

Cabe observar que el cumplimiento de las características químicas requeridas para la adición fueron alcanzados empleando el procedimiento de pretratamiento en solución de 1N HCl, producto No.1 del Proyecto.

b) En relación a su incidencia en el empleo para la elaboración de hormigones se puede concluir que:

En estado fresco es viable la elaboración de hormigones con 10 % de sustitución de cemento por la adición mineral amorfa obtenida del pretratamiento de la cáscara de arroz, empleando materiales nacionales en condiciones de elaboración equivalentes a las empleadas en hormigones convencionales.

En estado endurecido:

- El desempeño mecánico y la permeabilidad al aire de hormigones con 10% de sustitución de cemento por la adición mineral amorfa obtenida, de la cáscara de arroz sometida al pretratamiento desarrollado en el presente proyecto, a cortas edades es algo inferior al de los hormigones de referencia (elaborados sólo con cemento, sin adición). Esta reducción resulta acorde al porcentaje de cemento sustituido por la adición. A pesar de esto los valores absolutos de resistencia a compresión, módulo de elasticidad y permeabilidad al aire son aceptables y permiten elaborar hormigones de prestaciones equivalentes a los hormigones convencionalmente empleados en nuestro medio.

A mayores edades se muestra un incremento de resistencia mucho mayor en los hormigones con adición en relación al hormigón de referencia, reduciéndose las diferencias entre ambos que surgían a cortas edades.

- El desempeño en relación a durabilidad, vinculado a la permeabilidad y difusión de iones cloruro y absorción capilar de agua, resulta ser mejor en los hormigones con adición que en los hormigones de referencia. Esto resulta relevante para la selección de este tipo de hormigón en medios expuestos y al ingreso de agentes agresivos por vía acuosa. Por esto el empleo de la adición obtenida mejora la durabilidad de los hormigones en relación a las propiedades estudiadas.

- El desempeño en relación a la retracción mostró que la incorporación de la adición mineral amorfa disminuye la retracción del hormigón, lo cual es muy importante pues implica menor fisuración por desecación con los correspondientes beneficios para su durabilidad frente a agentes agresivos (agua, sales, etc.).

- En relación a la reacción álcali agregado, la incorporación de 10 % o 30% de adición no produce expansiones deletéreas. Otros porcentajes de sustitución de cemento por la adición deben ser estudiados en cuanto a esta reacción.

c) En relación a los costos de producción de la adición: el cálculo de costos de la producción de la adición dependerá de las decisiones adoptadas en cada una de las etapas desde la obtención del residuo (ceniza de cáscara de arroz).

Los costos serán diferentes según el proceso de valorización se realice en la propia empresa generadora del residuo o tercerizado y dependerá también de la escala y dimensión del emprendimiento. A los efectos de evaluar la relación costo-beneficio de cada una de las alternativas es necesario definir previamente las variables intervinientes para establecer un proyecto de inversión ajustado a las condiciones de mercado.

d) En relación a la producción de hormigones con adición mineral amorfa las consideraciones y recomendaciones presentadas permiten concluir que tanto en lo relativo a selección de los materiales, dosificación de los hormigones, mezclado y control de la trabajabilidad y de la calidad, no existen diferencias con los hormigones convencionales en los cuales se utiliza solamente cemento como material aglomerante. De esta manera no se introducen cambios en las prácticas de elaboración del hormigón aplicadas habitualmente en nuestro medio.

Considerando que en Uruguay no existe tradición de emplear adiciones en los hormigones, y que no es necesario realizar inversiones para modificar el proceso de producción del hormigón su aceptación estará basada en el costo que se le dé a la adición.

La adición se utiliza sustituyendo parte del cemento por ella, y en la medida que su costo sean inferior a éste, resultará en una economía en cuanto a la producción del hormigón. Sin embargo su beneficio no se ve limitado a la reducción de costos de producción del hormigón solamente, sino que debe ser considerado el aumento de la durabilidad que la incorporación de la adición confiere a los hormigones.

Esto podría posicionar a largo plazo a la adición mineral amorfa en igualdad de condiciones con otras adiciones que se comercializan a nivel internacional, como es el caso de la microsílíce.

Producto 3 – CEMENTO PORTLAND PUZOLÁNICO (CPP) EN BASE A CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ SOMETIDA A PRETRATAMIENTO ÁCIDO

De acuerdo a los resultados obtenidos, se pueden sustituir porcentajes de hasta 10% en peso de clínker o de cemento por ceniza de cáscara de arroz sometida a pretratamiento ácido, según la forma en que se proceda para la obtención del CPP.

Este CPP puede ser empleado posteriormente para la elaboración de morteros y hormigones, sin que se aprecien diferencias significativas en sus propiedades mecánicas y de durabilidad en comparación con morteros y hormigones convencionales.

En relación a los costos de producción del CPP la elaboración del mismo en una planta de cemento tradicional optimiza al máximo los recursos disponibles y puede resultar en menores costos finales.

En relación a la viabilidad económica ambiental de su producción se pudo constatar que la utilización de 10% de ceniza de cáscara de arroz sometida a pretratamiento ácido (CCA) en lugar de clínker produce una reducción de 3,5% de emisión de CO<sub>2</sub>, por lo que desde el punto de vista ambiental la elaboración del CPP es altamente recomendable.

Finalmente, cabe observar que las las investigaciones y conclusiones alcanzadas en el proyecto FPTA 285, presentadas en esta publicación, han sido inte-

gradas a dos Manuales (Manual de recomendaciones para la elaboración, control de calidad y aplicación de la adición mineral amorfa obtenida de la ceniza de cáscara de arroz, y Manual de recomendaciones para elaboración y uso de CPP elaborado con CCA , respectiva-

mente) y parcialmente difundidas en trabajos que han sido publicados en Congresos ( 52º. Congresso Brasileiro do Concreto « Novas Tecnologías do concreto para o crescimento sustentável», 2010, Brasil; XXXIV Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural, 2010.