

Degradación térmica de fibras de coco con tratamiento químico provenientes de mezclas de concreto (estudio cinético).

Belén Paricaguán^{*,a}, Carmen Albano^b, Jordana Palacios^c, Ronald Torres^b, Nelson Camacho^b, Jeison Infante^b, Migdalis Alvarado^b

^aDepartamento de Química, Dirección de estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia -Venezuela.

^bEscuela de Ingeniería Química e IMME, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas - Venezuela. ^cInstituto Venezolano de Investigaciones Científicas - IVIC, Caracas - Venezuela

Resumen.-

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la cinética de la degradación térmica de las fibras de coco sin tratamiento y tratadas, extraídas de la matriz cementicia a diferentes concentraciones y edades de curado, mediante análisis termogravimétrico. En el cálculo de las temperaturas de inicio (onset) y final (endset) de descomposición de la fibra se usó el método de la integración primera derivada. El método integral planteado por Coast-Redfern fue usado para determinar los parámetros cinéticos en la degradación de las fibras a partir de la data de temperatura y masa generada por el TGA, para una velocidad de calentamiento constante y una atmósfera inerte de nitrógeno. Se obtuvo que las fibras experimentan una mayor degradación de tamaño cortas sufren una mayor descomposición en la matriz de cemento en la medida que aumentan los días de curado. Las fibras sin tratamiento con distribución de tamaño cortas sufren una mayor descomposición a los 128 días de curado. El tratamiento químico con el PMMA protege a las fibras del ataque alcalino del concreto a las distintas edades de curado. Así mismo el análisis termogravimétrico permite concluir que los factores como los días de curado, el porcentaje en volumen y la distribución de tamaño de las fibras, resultaron significativos sobre la resistencia de las mezclas de concreto.

Palabras clave: Degradación térmica, energía de activación, fibras naturales, polimetilmetacrilato, análisis termogravimétrico.

Thermal degradation of fibers of coconut with chemical treatment from mixtures of I make concrete (kinetic study).

Abstract.-

The aim of this work was to study the kinetics of thermal degradation of coconut fibers untreated and treated, extracted from the cement matrix at different concentrations and ages of curing, by thermogravimetric analysis. In calculating the temperature of onset (onset) and end (endset) decomposition of the fiber is used the method of integrating the first derivative. The integral method proposed by Coast-Redfern was used to determine the kinetic parameters in the degradation of the fibers from the temperature and mass data generated by the TGA, for a constant heating rate and an inert atmosphere of nitrogen. It was found that the fibers undergo further degradation in the cement matrix to the extent that increase the days of curing. Untreated fibers with short size distribution have an increased decomposition in the cement matrix containing fibers , as corroborated by the activation energy for 128 days of curing. Chemical treatment with PMMA fibers protects alkaline etching of concrete at different ages of curing. Likewise thermogravimetric analysis allows to conclude that factors such as the days of curing, the percentage by volume and the size distribution of the fibers to be significant on the resistance of concrete mixtures.

Keywords: Thermal degradation, activation energy, natural fibers, polymethylmethacrylate, thermogravimetric analysis.

Recibido: Diciembre 2012 Aceptado: Mayo 2013

1. Introducción.

En la búsqueda de conseguir materiales que sean propicios para la construcción y que representen una alternativa en la disminución del impacto ambiental. Durante las últimas décadas, las nuevas tecnologías para obtener productos de mejor calidad y menor costo han surgido. La adición de cargas naturales como refuerzo a las matrices de concreto es un claro ejemplo de estas tecnologías, ello ha despertado un gran interés entre diversos grupos de investigación, por lo que las propiedades mecánicas pueden ser mejoradas.

Las fibras vegetales están constituidas por una compleja asociación de sustancias poliméricas La composición química varía en función del tipo y origen de las fibras.

Usualmente, la composición está dada por un 60 - 80% de celulosa y hemicelulosa, un 5 - 20% de lignina, hasta un 5% de pectina y agua. Además, las fibras contienen bajos porcentajes de cera [1]. En relación a la microestructura, las fibras naturales están formadas por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de lignina (amorfa) y hemicelulosa (semicristalina).

A su vez, las microfibrillas de celulosa se encuentran fuertemente unidas entre sí por puentes de hidrógeno, por lignina y la presencia de pectina. Estas microfibrillas de celulosa están formadas por regiones de celulosa amorfa y cristalina [2, 3]. Ellas son las principales responsables de las propiedades mecánicas de las fibras naturales. Los dominios cristalinos de las microfibrillas de celulosa tienen excelentes propiedades mecánicas, con un módulo elástico del orden de 150 GPa, mayor que el módulo elástico de las fibras de vidrio 85 GPa y de aramida (65 GPa) [4].

Usando técnicas termogravimétricas es posible: caracterizar el material térmicamente, monitorear, determinación de parámetros cinéticos propios de cada degradación. El proceso de descomposición térmica en ausencia de oxigeno de una sustancia lignocelulósica genera, alquitranes, gases y carbón. Se conoce que la hemicelulosa comienza los procesos de descomposición térmica cerca de los 180 °C y es la responsable en gran medida de la generación de gases. La celulosa comienza la degradación entorno a 240 °C y la lignina a 280 °C [5].

Dependiendo del grado de polimerización de los componentes de las fibras existirá un mayor o menor grado de solubilidad en el medio acuoso o alcalino lo cual puede provocar pérdida de la resistencia mecánica por descomposición cuando son empleadas como refuerzo [6, 7]. La región central de las fibras es responsable de la gran incidencia de los poros permeables en las fibras, ya que absorben una elevada cantidad de agua [6].

Por otro lado, se sabe que el estudio de la descomposición térmica de los polímeros ha sido desarrollado por el uso de métodos matemáticos que simulan modelos teóricos sobre la cinética de degradación de los materiales. Hasta la fecha, los métodos desarrollados permiten determinar valores aproximados de los parámetros cinéticos tales como el factor pre-exponencial de Arrhenius y la energía de activación, como una función del grado de conversión en masa a través de experimentos isotérmicos o no isotérmicos.

Entre los modelos matemáticos no isotérmicos utilizados para la determinación del mecanismo de degradación de las muestras se pueden citar, la función de E2 [8], el Coast-Redfern [9, 10].

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es estudiar la estabilidad térmica y el mecanismo de degradación térmica de las fibras naturales sin tratar para un tamaño corto(c) (3-4 cm), tamaño largo (l) (5-6cm) y distribución aleatoria para las fibras tratadas (recubiertas con PMMA) (\leq 4cm), así como la influencia de la concentración en volumen 2,5 %, 5 % y 10 %, extraídas de matrices de concreto expuestas a diferentes edades de curado 7, 14, 28 y 60. En el cálculo de las temperaturas de inicio (onset) y final (endset) de descomposición de las fibras se utilizó el método de la integración primera derivada, en el análisis termogravimétrico. El método integral planteado por Coast-Redfern fue usado para determinar los

^{*}Autor para correspondencia

 $Correo\text{-}e\text{:} \texttt{belenparicaguan} \texttt{Qgmail.com} \ (\texttt{Belén} \ \texttt{Paricaguán} \)$

parámetros cinéticos en la degradación de la fibra a partir de la data de temperatura y masa generada por el TGA, para una velocidad de calentamiento constante [8, 9, 10, 11].

2. Metodología

2.1. Preparación de las fibras de coco.

Las fibras vegetales empleadas son provenientes de los desechos de la Empresa Coconut Edo. Falcón Venezuela. Una vez extraída, las fibras son secadas al aire y se dispone en bolsas plásticas para su traslado a las instalaciones del Instituto de Modelización de Materiales estructurales (IMME) de la UCV.

Las fibras de coco tratadas químicamente, se realizó con hidróxido de sodio (NaOH), ácido acético y polimetilmetacrilato (PMMA), según el procedimiento descrito por [12].

El tratamiento que se le realizó a las fibras de coco, le confiere a éstas cierta aspereza y por lo tanto es posible lograr una mejor adherencia entre la fibra tratada y la matriz cementante.

Este tratamiento tiene dos funciones: primero, limpiar las fibras de impurezas provenientes del fruto durante su pelado (aceite, agua, pulpa, etc.) como durante su confinamiento (suciedad, polvo, etc.) y del ataque microbiológico por parte de hongos y levaduras [13]. Y segundo, protege a las fibras del deterioro debido a la alta alcalinidad de la pasta.

En el presente trabajo, las fibras de coco sin tratar se cortaron en dos tamaños diferentes, corto (c), con un tamaño entre 3 y 4 cm y largo (l) con un tamaño entre 5 y 6 cm, y las fibras que fueron tratadas químicamente presentaron un tamaño cuya dimensiones son de distribución aleatoria, pero de una longitud menor o igual a cuatro centímetros (\leq 4cm).

2.2. Acetilación de las fibras de coco y tratamiento con PMMA

La acetilación es un tratamiento muy efectivo que produce modificaciones en la superficie de las fibras naturales, además de presentar bajos costos. La reacción del hidróxido de sodio con las fibras naturales (Célula-OH) se explica mediante la siguiente reacción:

Célula-OH + NaOH \rightarrow Célula-O-Na+ + H₂O + impurezas en la superficie [1]

Este tratamiento retira cierta cantidad de lignina, cera y aceites que cubren el exterior de la superficie de la pared celular que protege el contenido de la célula vegetal, despolimerizando la estructura celulósica inicial. Cuando las hemicelulosas han sido removidas, la región interfibrilar se vuelve menos densa y menos rígida, permitiendo que las fibras se puedan reacomodar en la dirección del esfuerzo de tracción. Debido a esto, el módulo de elasticidad de las fibras aumenta con el incremento del grado de orientación molecular, además de incrementar la rugosidad de la superficie de las fibras que provoca un aumento en el anclaje mecánico.

La concentración de la solución de NaOH, el tiempo de tratamiento y la temperatura son parámetros esenciales para el tratamiento de las fibras. Una alta concentración de NaOH puede despolimerizar la celulosa y deslignizar las fibras excesivamente lo cual puede afectar adversamente la resistencia de las fibras.

El tratamiento químico de las fibras consistió en sumergirlas en soluciones de NaOH al 1% en masa a 25 °C por 2 horas. Posteriormente se lavaron las fibras con abundante agua para remover cualquier remanente de NaOH en la superficie de las mismas, luego se lavaron con una solución diluida de ácido acético al 1%, e inmediatamente con agua de consumo humano.

Finalmente las fibras fueron secadas en una estufa a 70 °C por 72 horas antes de ser usadas en las mezclas de concreto [12]. Una vez realizada la acetilación de las fibras, estas se sumergieron por espacio de 30 minutos en un recipiente que contenía PMMA, e inmediatamente fueron sacadas y colocadas de manera esparcidas en una plancha de metal por 48 horas a temperatura ambiente, luego se procedió a cortarlas según el tamaño en estudio y se dispuso en bolsas.

Una vez obtenidas las muestras se procedió a realizar las mezclas de concreto con las fibras naturales sin tratar para un tamaño corto(c) (3-4 cm), tamaño largo (l) (5-6cm) y distribución aleatoria para las fibras tratadas (recubiertas con PMMA) (\leq 4cm), a una concentración en volumen 2,5 %, 5 % y 10 %, por lo que las fibras empleadas en el estudio cinético fueron extraídas mecánicamente de las probetas una vez ensayada a diferentes días de curado 7, 14, 28 y 60.

2.3. Caracterización de las muestras.

Para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso degradativo de las fibras de coco tales como la energía de activación global, el factor preexponencial y el orden de reacción, se realizaron ensayos de termogravimetría en un analizador térmico marca Mettler Toledo, modelo TGA/STDA851 con el software de procesamiento STAR^e. A las muestras de 3-5 mg se le efectuó el análisis dinámico entre 25 y 700 °C en una atmósfera inerte de nitrógeno para prevenir reacciones termo-oxidativas a un flujo de 50 ml/min y con una velocidad constante de calentamiento de 10 °C/min.

En el cálculo de las temperaturas de inicio (onset) y final (endset) de descomposición de las fibras se usó el método de la integración primera derivada, en el análisis termogravimétrico. El método integral planteado por Coast-Redfern, fue usado para determinar los parámetros cinéticos en la degradación de las fibras a partir de la data de temperatura y masa generada por el TGA, para una velocidad de calentamiento constante [8, 9, 10, 11].

La energía de activación (Ea) fue calculada de la data obtenido usando E_2 -function [8].

2.4. Fundamentos teóricos.

Parámetros cinéticos en la degradación de fibras naturales.

Conociendo el comportamiento térmico de las fibras de coco mediante TGA y DTG, se pueden determinar los parámetros cinéticos asociados a la degradación de las fibras naturales realizando un análisis global, sin considerar las reacciones secundarias que se forman durante la degradación de las mismas.

La ecuación fundamental para la determinación de cualquier cinética de reacción está dada la

siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{1}$$

La ecuación (1), relaciona de manera directamente proporcional la velocidad de reacción con la función de conversión de una sustancia mediante una constante k, denominada también constante de velocidad. La función que determina el modelo de la reacción es $f(\alpha)$, es decir, es una función que depende del mecanismo de reacción propio de cada sustancia.

Para efectos de la determinación de los parámetros cinéticos se acostumbra a definir el parámetro α conocido como grado de conversión, como una relación entre las masas de la sustancia en estudio: masa inicial, masa en un instante t y masa final de la sustancia *Wo*, *Wt* y *Wf* respectivamente, acorde con la ecuación (1):

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}$$

La función $f(\alpha)$ con más amplia aceptación entre distintos autores para el estudio de la degradación de polímeros es:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{2}$$

Donde n es el orden de la reacción; en cuanto a la constante de velocidad *k*, está determinado por la energía de activación de la sustancia:

$$k = A e^{\frac{-L_{\alpha}}{RT}} \tag{3}$$

La ecuación (3), es llamada ecuación de Arrhenius determinada para reacciones químicas en condiciones no isotérmicas, donde *E*a corresponde a la energía de activación [KJ/mol], A el factor preexponencial [min⁻¹], *R* es la constante universal de los gases (8.314 J/K mol) y *T* es la temperatura [K].

Sustituyendo la ecuación (2) y la ecuación (3) en la ecuación (4), esta nos queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E_{\alpha}}{RT}}(1-\alpha)^n \tag{4}$$

Considerando las condiciones no isotérmicas en el proceso degradativo de las fibras naturales, debemos incorporar la velocidad de calentamiento como un parámetro en la ecuación anterior:

$$\frac{d\alpha}{dT}\frac{dT}{dt} = Ae^{\frac{-E_{\alpha}}{RT}}(1-\alpha)^n$$
(5)

Para una velocidad de calentamiento constante, conocida como β , la siguiente relación es válida:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{6}$$

Sustituyendo la ecuación (6) en la ecuación (5), agrupando e integrando desde la temperatura inicial T_o hasta la temperatura final T, con una grado de conversión de α_o y α , respectivamente, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T} e^{\frac{-E_{\alpha}}{RT}} dT$$

Haciendo un cambio de variable y usando la expresión de Abramowitz y Stegun para la resolución de la integral exponencial, según Chen et al., la solución de la ecuación anterior viene dada por:

$$\left[\frac{(1-\alpha_0)^{1-n}-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = \frac{A}{\beta} \left[TE_2\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) - T_0E_2\left(\frac{E_\alpha}{RT_0}\right)\right]$$

Para resolver esta expresión matemática anterior se puede usar el Método E_2 -function, dada la velocidad de calentamiento (β) y determinado previamente el orden de reacción *n* por las ecuaciones planteadas por Coast y Redfern, 1964.

El método integral planteado por Coast y Redfern para determinar el orden de reacción con $n \neq 1$, viene dada por:

$$\log\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \log\left[\frac{AR}{\beta E_{\alpha}}\left(1-\frac{2RT}{E_{\alpha}}\right)\right] - \left(\frac{E_{\alpha}}{2,3RT}\right)$$

Para n=1, la expresión matemática es la siguiente:

$$\log\left[-\frac{\log(1-\alpha)}{T^2}\right] = \log\left[\frac{AR}{\beta E_{\alpha}}\left(1-\frac{2RT}{E_{\alpha}}\right)\right] - \left(\frac{E_{\alpha}}{2,3RT}\right)$$

Con estas expresiones matemáticas y los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico, se pueden obtener los parámetros cinéticos del proceso de degradación de las fibras como se indicó.

3. Resultados y discusión.

La celulosa, la hemicelulosa y la lignina poseen temperaturas de descomposición diferentes, conforme a sus diferentes estructuras químicas. El análisis termogravimétrico permitió estudiar la degradación de la fibra, con y sin tratamiento químico para las distintas proporciones y edades de curado extraídas de los cilindros ensayados.

En la Figura 1, se muestra a manera de ejemplo la curva del TGA de las fibras de coco sin tratamiento al 10 % con la distribución de tamaño corta a los 60 días de curado, representada por la curva gris. En ella se evidencia claramente dos etapas de pérdida de masa; la primera consiste en la vaporización del agua que se encuentra en las fibras eliminándose el 10,5 % de la masa total, la segunda etapa consiste en la degradación simultánea de la hemicelulosa, la celulosa y parte de la lignina, representando una pérdida del 72,1 % de la masa total. De igual manera se observa la curva del DTG, representada por la curva negra; en la que se distinguen dos picos de máxima velocidad en la pérdida de masa, el primero se encuentra alrededor de 81 °C que representa la temperatura donde se vaporizó el agua con mayor rapidez, el segundo pico se encuentra cerca de 347 °C indicando la temperatura donde las fibras se degradaron con mayor rapidez.



Figura 1: Curvas TGA y DTG para la fibra de coco sin tratamiento al 10% de distribución de tamaño corta.

Se observó que la pérdida de peso por vaporización del agua de las fibras sin tratamiento para todas las diferentes mezclas y edades, estuvo comprendido entre 7,6 y 10,5%, así como la pérdida en peso por la degradación de las fibras se encontró entre 54 y 72,1%. En el análisis de las curvas de DTG las temperaturas de mayor vaporización del agua estuvieron entre 76,1 y 82 °C, para las de mayor degradación de las fibras se encontraron entre 316 y 354 °C.

En la Figura 2 se muestra la curva de TGA de las fibras de coco tratada al 10 % a los 60 días de curado, representada por la curva gris. La curva del TGA muestra claramente dos etapas de pérdida de masa y una tercera etapa menos visible; la primera consiste en la vaporización del agua que se encuentra en las fibras eliminándose el 10,3 % de la masa total, la segunda etapa consiste en la degradación simultánea de la hemicelulosa, la celulosa, la lignina y la tercera etapa corresponde a la degradación del PMMA. La segunda y tercera etapa da lugar a una pérdida del 71,4 % de la masa total. El PMMA a una temperatura cercana a los 400 °C se degrada a su monómero, el Metil metacrilato (MMA) [14].



Figura 2: Curva TGA y DTG para la fibra de coco tratada químicamente al 10 %.

En la Figura 2, también se muestra la curva de DTG, representada por la curva negra, esta muestra tres picos de máxima pérdida de masa, el primero se encuentra alrededor de 75 °C para la vaporización del agua, el segundo pico se encuentra cerca de 331 °C representando la degradación simultánea de los componentes principales de las fibras, por último el tercer pico en 394 °C indica la degradación del PMMA.

3.1. Fibras de coco expuesta a la matriz de cemento.

El objetivo de este análisis es evaluar los parámetros cinéticos siguiendo el proceso de degradación de las fibras de coco en el concreto, y así entender su mecanismo de descomposición y su relación con la data obtenida. En la Figura 3, se presentan las energías de activación globales para las fibras de coco sin tratamiento al 10 % en volumen para los 7, 14, 28, 60 y 128 días de curado, tomadas de los cilindros ensayados. Se puede notar como disminuye la energía de activación de las fibras en la medida que transcurren los días de curado. La alta alcalinidad de la pasta del cemento afecta las fibras lignocelulósicas, que este efecto se acentúa con el tiempo [15].

Esto ocurre por la degradación que sufren las fibras naturales, debido al ataque químico que con el tiempo produce el agua alcalinizada por los elementos alcalinos, como el hidróxido de calcio contenido en el cemento [12]. Se puede decir, que el proceso degradativo de las fibras comienza desde su superficie, donde el álcali del cemento va atacando las células más externas de las fibras hasta las más internas, en el cual su efecto será notablemente perjudicial en el comportamiento de las fibras.



Figura 3: Energía de activación de las fibras de coco sin tratamiento al 10% en volumen para los distintos días de curado.

A continuación en la Tabla 1 se presentan los parámetros cinéticos de las fibras al 10% de tamaño corta para los distintos días de curado:

En la Figura 4, se tienen las energías de activación globales del proceso de descomposición de las fibras de coco sin tratamiento químico, con ambas distribuciones de tamaño corto y largo a los

Tabla 1: Parámetros cinéticos de las fibras sin tratamiento al 10% en volumen.

Día de curado	Ea (KJ/mol)	A (min ⁻¹)	Orden de Reacción	
7	112,2	$2,5 \times 10^{10}$	1	
14	109,3	$1,7 \times 10^{10}$	1	
28	92,2	$8,0 \times 10^{8}$	1	
60	95,0	4.1×10^{9}	1	
128	88,2	$3,4 \times 10^{8}$	1	

128 días de curado, donde se presenta la mayor degradación de las fibras extraídas de los cilindros ensayados. Las energías de activación estuvieron en un rango entre 71,9 y 95 KJ/mol para las fibras de distribución de tamaño corta y entre 91,1 y 103,9 KJ/mol para las de tamaño largo, estando estos valores por debajo para distintas fibras naturales ubicados entre 146 y 176,2 KJ/mol, esto era lo que se esperaba, debido a que el medio alcalino al que estuvieron sometida la fibras durante los 128 días de curado en el concreto, las degradó [12, 13, 15].

De igual manera se observa, que las energías de activación globales para las fibras de distribución de tamaño corto son menores que las de tamaño largo, para una misma proporción en volumen, esto indica que las fibras de tamaño corto sufrieron una mayor degradación durante su permanencia en la matriz cementicia, posiblemente por tener en promedio una menor masa que las fibras largas, en términos de proporción; se vieron más afectadas ante el medio agresivo en el que estaban inmersas.



Figura 4: Energía de activación de las fibras de coco sin tratamiento para las distintas proporciones y ambas distribuciones de tamaño.

La siguiente Tabla 2 muestra los parámetros cinéticos de las fibras sin tratamiento a los 128 días de curado.

Tabla 2:	Parametros	cinéticos	de las	fibras	sın	tratamiento	а
distintas	proporcione	es y ambas	s distri	bucior	nes d	le tamaño.	

Mezclas (%vol)	Tamaño fibra	Ea (KJ/mol)	A (min ⁻¹)	Orden de reacción
M 2.5	Corta	71,9	$7,5 \times 10^{6}$	1
	Larga	90,1	$5,0 \times 10^{8}$	1
M 5	Corta	93,7	$9,6 \times 10^{8}$	1
	Larga	103,9	$5,7 \times 10^{9}$	1
M 10	Corta	88,2	$3,4 \times 10^{8}$	1
	Larga	103,9	$9,6 \times 10^{9}$	1

En la siguiente Figura 5, se presentan las energías de activación globales para las fibras de coco tratada químicamente al 10% en volumen para los 7, 14, 28 y 60 días de curado, extraída de los cilindros ensayados.



Figura 5: Energía de activación de las fibras de coco tratada químicamente al 10 % en volumen para los distintos días de curado.

Se pueden observar dos energías de activación para cada edad de curado, esto es debido a los procesos de degradación de la fibra tratada y del PMMA. Para las fibras de coco tratada, dichas energía estuvieron entre 77,8 y 108,5 KJ/mol y para el PMMA entre 134,6 y 202,7 KJ/mol. Existen valores cercanos a 200 KJ/mol que es la energía de activación del PMMA [16], mientras que otros investigadores reportan valores entre 118 y 206,3 KJ/mol [14], esto indica que el PMMA no sufrió degradación mientras se encontraba expuesto a la matriz cementicia. También se evidencia que a los 60 días de curado una disminución en la Ea. posiblemente se debe a heterogeneidad de las fibras tratada. Así mismo, se observa que no hay una disminución de la energía de activación de las fibras tratada en la medida que pasó el tiempo, lo que indica que las fibras estuvieron protegida por el PMMA del ataque alcalino, de tal manera que se protegió las fibras

de la degradación.

La siguiente Tabla 3, muestra los parámetros cinéticos de las fibras tratada a distintas edades de curado.

Tabla 3: Parámetros cinéticos de las fibras tratada químicamente al 10% en volumen, donde 1: Fibra de coco, 2: PMMA.

Día de curado	Ea 1 (KJ/mol)	A1 (min ⁻¹)	Orden de Reacción 1	Ea 2 (KJ/mol)	A 2 (min ⁻¹)	Orden de Reacción 2
7	77,8	$2,8 \times 10^{7}$	1	134,6	$3,7 \times 10^{11}$	1
14	86,4	$1,2 \times 10^{8}$	1	145,0	$5,8 \times 10^{13}$	1
28	96,9	1.9×10^{9}	1	203,0	$1,3 \times 10^{17}$	1
60	108,5	$2,4 imes 10^9$	1	177	$1,\!12\times10^{15}$	1

4. Conclusiones.

Las fibras sufren una mayor degradación en la matriz de cemento en la medida que aumentan los días de curado, como fue demostrado con la energía de activación de las fibras en los cilindros ensayados a las distintas edades de curado.

Las fibras sin tratamiento con distribución de tamaño corta sufren un mayor grado de descomposición en la matriz de cemento que las fibras larga, tal como fue corroborado con la energía de activación a los 128 días de curado.

El tratamiento químico con el PMMA protege a las fibras del ataque alcalino del concreto a las distintas edades de curado, como fue demostrado con la energía de activación de las fibras tratada.

Así mismo el análisis termogravimétrico permite concluir que los factores como los días de curado, el porcentaje en volumen y la distribución de tamaño de las fibras, resultaron significativos sobre la resistencia a la compresión.

Referencias

- Bledzki A-K-, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science. 1999;24:54
- [2] Vignon MR, Heux L, Malainine ME, Mahrouz M. Arabinan-cellulose composite in Opuntia ficusindica prickly pear spines Carbohydrate Research. 2004;339:8
- [3] Rong MZ, Zhang MQ, Lui Y et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxi composites. Composites Science and Technology. 2001;61:10

- [4] Samir M, Alloin F, Paillet M, Dufresne A. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. Macromolecules. 2004;37:3
- [5] Mohan, D., Pittman, Ch., y Steele, P. (2006). Pyrolisis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Energy & Fuels (20): 848-889.
- [6] Quintero, S., y González, L. (2006). Uso de fibra de estopa de coco para mejorar las propiedades mecánicas del concreto. Ingeniería y Desarrollo Universidad del Norte N° 20, 134-150.
- [7] Silva, A. (2002). Tese de doutorado, Estudo da durabilidade de composites reforÇados com fibras de celulose. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [8] Chen H, Lin Y, Lai K (2004) Methods for determining the kinetic parameters from nonisothermal thermogravimetry: a comparison of reliability. J Chem Eng Jpn 37:1172–1178.
- [9] Coast AW, Redfern JP (1964) Kinetics parameters from thermogravimetric date. Nature 201:68.
- [10] Coast AW, Redfern JP (1965) Kinetic parameters from thermogravimetric data. II. J Polym Sci Part B Polym Lett 3:917.
- [11] Budrigeac P (2001) Thermal degradation of glass reinforced epoxy resin and polychloroprene rubber: the correlation of kinetic parameters of isothermal accelerated aging with those obtained from nonisothermal data. Polym Degrad Stab 74:125–132.
- [12] Cao, Y., Shibata, S. y Fukumoto, I. (2006). Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. Composites (37): 423-429.
- [13] Juárez, C. et al. (2004) Uso de las fibras naturales de lechuguilla como refuerzo en concreto, Universidad Autónoma de Nuevo León (vol. VII, N. 22): 7-19.
- [14] Kang, B., Kim, S. y Kim, J. (2008). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor. J. Anal. Appl. Pyrolysis (81): 7–13.
- [15] Osorio, J., Varon, F. y Herrera, J (2007). Comportamiento mecánico del concreto reforzado con fibra de bagazo de caña de azúcar. Dyna (74, Nº 153): 69-79.
- [16] Ferriol, M et al. (2003). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. Polymer Degradation and Stability (79):271-281.