



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
AREA DE ESTUDIOS PARA GRADUANDOS
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS



**Desarrollo de una alternativa a los Lignosulfonatos, a partir del proceso
Hidrolisis - Oxidación de la Melaza, en la empresa
Sika Venezuela SA**

AUTOR: ING. BERNYS JIMENEZ

Valencia, 05 de Octubre de 2016



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
AREA DE ESTUDIOS PARA GRADUANDOS
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS**



**Desarrollo de una alternativa a los Lignosulfonatos, a partir del proceso
Hidrolisis – Oxidación de la Melaza, en la empresa
Sika Venezuela SA**

Trabajo especial de grado presentado

Ante la ilustre Universidad de Carabobo para

Optar al título de Magister en Ingeniería de Procesos

Tutor Académico:

Dra Carolina Valdebenito

Autor:

Ing Bernys Jiménez

Valencia, 05 de Octubre de 2016



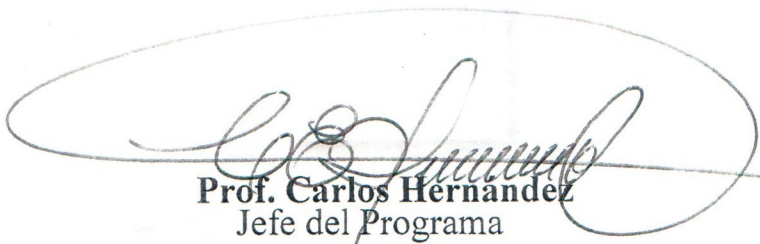
ACTA DE APROBACIÓN DEL PROYECTO DE TRABAJO DE GRADO

Por medio de la presente hacemos constar que el Proyecto de Trabajo de Grado titulado: **"DESARROLLO DE UNA ALTERNATIVA A LOS LIGNOSULFONATOS, A PARTIR DEL PROCESO HIDRÓLISIS - OXIDACIÓN DE LA MELAZA, EN LA EMPRESA SIKA VENEZUELA S.A"**, en el cual se desarrollaran (05) objetivos. Presentado por el ciudadano: **Bernys Jiménez**, alumno regular del Programa de Maestría en **INGENIERÍA DE PROCESOS**, reúne los requisitos exigidos para la inscripción.

La **Dra. Carolina Valdebenito**, Aceptó la tutoría de este Trabajo, según Constancia anexa.

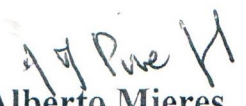
En Valencia, a los cuatro días del mes de agosto del año Dos mil Dieciséis.

Por La Comisión Coordinadora:


Prof. Carlos Hernández
Jefe del Programa


Prof. Olga Martínez
Miembro




Prof. Alberto Mieres
Miembro

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo fue posible a la contribución de muchas personas, quienes con sus valiosos aportes, sugerencias, estímulos y disposición que lograron que el mismo llegara a feliz término.

Ante todo a Dios que me lleno de fuerza para lograr mi meta, “contigo todo sin ti nada tu eres mi pastor y mi guía, cuidando mis pasos en todo momento”.

A mi querida madre Denis Brito por ayudarme y confiar en mí en todo momento, es el ser incondicional que siempre ha estado a mi lado.

A mi querida esposa Melitza Deyan, sin tu esfuerzo, paciencia y consentimiento esto no hubiese sido posible, no tengo como agradecerte y haz sido mi bastón y guía en los momentos más difíciles. Te amare con el alma siempre.

A mi querida suegra Sra Martha Narvaez, sin su apoyo incondicional nada de esto hubiese sido posible, la estimo bastante y contara conmigo siempre.

A mi queridísima alma mater, por acogerme a lo largo de mi carrera y brindarme una formación tanto a nivel profesional como personal.

A mis grandes tutores de Sika Chile Pedro Gallegos, Carolina Valdebenito, Andrea Lucero y Hugo Olivares, más que un equipo de trabajo, amigos y compañeros con los cuales siempre puedo aprender algo, son excelentes personas, y los aprecio con el corazón.

A mi jefe Sr Angel Baricelli, por su continuo apoyo y empuje en todo momento en mi formación profesional y personal, no tengo como agradecerle y siempre lo recordare como una de las personas que más influyó en mi vida profesional.

A mis queridos compañeros de trabajo Maria Otaiza, Victor Guedez y Raulmel Casado del departamento de Investigación y Desarrollo de Sika Venezuela, quienes me ayudaron con este gran logro, y siempre me apoyaron en todo momento. Maria gracias por todo sin ti parte de esto no fuese posible amiga, fruto de este trabajo es gracias a ti.

A mis amigos, familiares y demás profesores que de una u otra manera colaboraron para la realización de tan importante meta. A todos GRACIAS.

DEDICATORIA

A Dios por haberme otorgado la fuerza, la luz y la voluntad necesaria para seguir emprendiendo mis metas profesionales y seguir escalando peldaños en mis vida profesional.

A mi madre porque cada triunfo mío es un triunfo de ambos, de saber que si se puede superarse en la vida y que lo que soy ahora es por todo el sacrificio que hiciste muchos años atrás. Te amo bastante.

A mi papa, aunque ya son 10 años desde tu partida sigues vivo en mis recuerdo y en mi corazón y fuiste la persona que más ha influido en mi vida en todos los ámbitos, ojala estuvieses vivo pero te recuerdo cada día y entiendo que estás conmigo en todo momento.

A mi esposa va esta dedicación especial de este logro, sin tu ayuda y empuje nada de esto fuese posible, eres la luz al final del túnel y no tengo como agradecerte. Ta amo hoy mañana y siempre.

A mi queridas hijas Abril y Angelina, por ustedes es que hago todo esto, y son el motor que me impulsan a seguir adelante, cuando el camino se pone más difícil me acuerdo de ustedes y se me alegra el día. Las amo en el alma

Al nuevo integrante de la familia Jiménez Deyan que viene en camino, porque vas a seguir alimentando nuestra familia de mucha amor y comprensión. Te amo muchísimo hijo(a).

A mi hermana y hermano, por estar siempre ahí apoyándonos en los momentos buenos y malos, los quiero muchísimo a ambos.

A mi Abuela Maria, tias y primos, por siempre estar alentándome cada día a superarme más en la vida. Un gran abrazo a todos.

A la Universidad de Carabobo y en especial a la facultad de Ingeniería Química por permitirme ser parte de una generación de triunfadores y gente productiva para el país.

RESUMEN

El presente trabajo se basó en el desarrollo de una vía alterna al uso de lignosulfonatos en los procesos de elaboración de aditivos de concreto tipo D según la norma ASTM C 494 a partir de la hidrólisis-oxidación de la melaza en la empresa Sika Venezuela, con el fin de evitar la dependencia de los lignosulfonatos en los procesos involucrados antes mencionados además de la importación de estas materias primas. Para llevar a cabo la meta propuesta, se evaluaron fisicoquímica y funcionalmente la melaza y los lignosulfonatos como materia prima con el fin de observar su comportamiento por separado, se evidenció que la melaza no arrojó valores de resistencias a la compresión al cabo de 1 día por presentar retardos en los tiempos de fraguados con valores alrededor de 30,85 horas de fraguado inicial, a diferencia de lo logrado por los lignosulfonatos y un mortero patrón sin aditivo, los cuales arrojaron valores de 9,45 y 2,16 horas respectivamente, se concluyó que la melaza tiene un desempeño negativo en primera instancia como aditivo tipo D, ya que no satisface los requerimientos de los clientes para este tipo de aditivos. Posteriormente se realizó un proceso de reestructuración de la molécula contenida en la melaza realizando un proceso de inversión de azúcares vía hidrólisis-oxidación con ácidos y bases fuertes con el fin de que las moléculas de sacarosa presentes en la melaza fuesen transformadas a glucosa y fructosa. El progreso de la reacción fue seguido vía espectroscopia infrarroja con el fin de constatar que las moléculas de azúcar eran transformadas en nuevas especies, en donde se evidencio la desaparición de los enlaces glucosidicos en las bandas 996 cm^{-1} propias de la melaza, adicional a la formación de nuevas especies como iones carboxilatos en las bandas 1580 cm^{-1} . Posteriormente se caracterizó la nueva materia prima conseguida fisicoquímica y funcionalmente arrojando valores muy similares a los logrados por los lignosulfonatos en cuanto a el desarrollo de resistencias a la compresión a 1 día de 51 kgf/cm^2 para la nueva materia prima y 61 kgf/cm^2 para los lignosulfonatos, en el caso de los tiempos de fraguados la nueva materia prima arrojó un valor de 7,70 horas y el lignosulfonato alcanzo 9,45 horas. Por otra parte se corroboró que es posible escalar los ensayos de laboratorio a escala industrial en donde se realizó un batch de 5000 litros en la línea de líquidos de la organización demostrando que el comportamiento del lote industrial a nivel fisicoquímico, funcional y cuantitativo fue similar a los valores obtenidos a escala laboratorio. Se evidenció en el lote piloto, una completa síntesis de la reacción puesto a que la materia prima resultante alcanzo valores de pH por encima de las 10 unidades demostrando que la reacción fue completa. Por otra parte se analizó la relación costo beneficio y se demostró que la nueva materia prima obtenida tiene una factibilidad técnica y económica igual a 1,65, adicional a que representa una reducción de costos del 63, 91% con respecto a la compra de lignosulfonatos comprados actualmente.

ABSTRACT

The present work was based on the development of an alternative route to the use of lignosulfonates in the processes of elaboration of additives of type D for the concrete industry, according to the ASTM C 494 standard, on base of the hydrolysis-oxidation of the molasses in the company Sika Venezuela, with the finally to avoid the dependence of the lignosulfonates in the many chemists processes besides the importation of theses raw materials. To carry out the proposed goal, molasses and lignosulfonates were evaluated physically and functionally as raw material in order to undestarnnd their behavior separately, it was evidenced that the molasses did not show values of compression resistances after 1 day, by presenting delays in the times of settings of the concete, with values around 30.85 hours of initial setting, unlike what achieved by lignosulfonates and a standard mortar without additive, which yielded values of 9.45 and 2.16 hours respectively , it was concluded that the molasses has a negative performance in the first instance as additive type D, since it does not fulfill the requirements of the customers for this type of additives. Subsequently, a process of restructuring the molecule contained in the molasses was carried out by carrying out a process of inverting sugars via hydrolysis-oxidation with acids and strong bases with the finally that the sucrose molecules present in the molasses were transformed into glucose and fructose. The progress of the reaction was followed by infrared spectroscopy in order to verify that the sugar molecules were transformed into new species, where the disappearance of the glucosidic bonds in the bands 996 cm^{-1} of the molasses, in addition to the formation of new species as carboxylate ions in the 1580 cm^{-1} bands. Subsequently, the new raw material obtained was a better performance physico-chemical and functionally yielding values very similar to those obtained by the lignosulfonates in terms of the development of 1-day compressive strengths of 51 kgf / cm^2 for the new raw material and 61 kgf / cm^2 for the the lignosulfonates, in the case of the setting times the new raw material yield a value of 7.70 hours and the lignosulfonate reached 9.45 hours. Besides, the previous results were corroborated, and was possible to scale up laboratory tests to industrial scale, where was possible to manufacture a batch of 5000 liters, in the liquid line plant of the organization, demonstrating that the behavior of the industrial batch, besides that the physicochemical, functional and quantitative level was similar to the values obtained at laboratory scale. It was evidenced in the pilot batch, a complete synthesis of the reaction in the moment that reaction reached pH values above 10 units demonstrating that the reaction was complete. On the other hand, the cost-benefit ratio was analyzed and it was shown that the new raw material obtained has a technical and economic feasibility with a value equal to 1.65, additionally to representing a cost reduction of 63.91% with respect to the purchase of imported lignosulfonates.

ÍNDICE GENERAL

Introducción.....	01
-------------------	----

CAPÍTULO I. EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACION

1.1 Planteamiento del problema.....	03
1.2 Formulacion del problema.....	06
1.3 Objetivos general.....	07
1.4 Objetivos específicos.....	07
1.5 Justificación.....	07
1.6 Limitaciones.....	09
1.7 Alcance.....	09

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes.....	11
2.2 Bases teóricas	
2.2.1 Melaza.....	13
2.2.2 Tipos de melaza según procedencia.....	14
2.2.3 Composición de la melaza.....	14
2.2.4 Sacarosa.....	16
2.2.5 Azúcar invertida.....	16
2.2.6 Glucosa.....	17
2.2.7 Fructosa.....	18
2.2.8 Hidrolisis de la melaza vía acida.....	18
2.2.9 Técnica de hidrolisis de la sacarosa.....	19
2.2.10 Técnica del 3,5 ácido Dinitrosalicílico.....	19
2.2.11 Lignosulfonatos y lignina.....	20
2.2.12 Aditivos de concreto.....	21
2.2.13 Clasificación de los aditivos de concreto.....	22
2.2.14 Aditivos para concreto tipo D.....	22
2.2.15 Uso de la melaza en aditivos de concreto.....	23

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

3.1 Tipo y estudio de investigación.....	25
3.2 Diseño de la investigación	
3.2.1 Objetivo 1: Análisis de las propiedades físicas y químicas de la melaza y otros lignosulfonatos en mezclas de concreto.....	25
3.2.2 Objetivo 2: Síntesis de la nueva materia prima mediante un proceso de hidrolisis vía acida y posterior oxidación básica de la melaza.....	29
3.2.3 Objetivo 3: Caracterización de la nueva materia prima obtenida y los aditivos fabricados actualmente con lignosulfonatos, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C 494.....	30

3.2.4 Objetivo 4: Elaboración de un Batch piloto industrial del proceso de hidrolisis – oxidación de la melaza.....	33
3.2.5 Objetivo 5: Determinación de los costos asociados a la producción Industrial de la Nueva materia prima.....	34

CAPÍTULO IV. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Análisis de las propiedades físicas y químicas de la melaza y otros lignosulfonatos en mezclas de concreto.....	36
4.2 Síntesis de la nueva materia prima mediante un proceso de hidrolisis vía acida y posterior oxidación básica de la melaza.....	42
4.3 Caracterización de la nueva materia prima obtenida y los aditivos fabricados actualmente con lignosulfonatos, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C 494.....	47
4.4 Elaboración de un Batch piloto industrial del proceso de hidrolisis – oxidación de la melaza.....	55
4.5 Determinación de los costos asociados a la producción Industrial de la Nueva materia prima.....	63

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones.....	67
Recomendaciones.....	70
Referencias bibliográficas.....	71
Apéndice A. Cálculos típicos.....	74
Apéndice B. Métodos de ensayos.....	77
Anexo 01. Norma COVENIN 356 “Aditivos químicos de concreto.....	104
Anexo 02. Norma COVENIN 1315 “ Determinación de pH.....	117
Anexo 03. Norma COVENIN 762 “ Bebidas gaseosas métodos de ensayos”.....	125
Anexo 04. Norma COVENIN 347 “ Determinación de contenido de aire ocluido en mezclas de concreto y morteros”.....	153
Anexo 05. Norma COVENIN 484 “ Determinación de la resistencia a la compresión en morteros en probetas cubicas”.....	163
Anexo 06. Norma ASTM C 494 “ Aditivos químicos para concreto”.....	178

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Composición y nutrientes importantes contenidos en la melaza.....	15
Tabla 2.2: Minerales presentes en la Melaza según procedencia.....	15
Tabla 2.3: Vitaminas presentes en la Melaza según procedencia. (Cantidad en ppm).....	16
Tabla 4.1: Propiedades fisicoquímicas de la Melaza y los lignosulfonatos.....	37
Tabla 4.2: Evaluación funcional de la melaza y lignosulfonatos en morteros.....	39
Tabla 4.3: Propiedades fisicoquímicas de la melaza y la nueva materia prima desarrollada	47
Tabla 4.4: Evaluación funcional de la melaza, lignosulfonato y nueva materia prima en morteros.....	49
Tabla 4.5: Valores de resistencias a la compresión reportados a 24 horas para la nueva materia prima desarrollada y el ligno al 40% w/w.....	52
Tabla 4.6 Prueba de significancia entre ambos métodos para la elaboración de aditivos de concreto tipo A-D.....	53
Tabla 4.7 Caracterización de la nueva materia prima dentro con respecto a la norma ASTM C 494 “Aditivos de concretos de acuerdo a su funcionabilidad”.....	54
Tabla 4.8 Propiedades fisicoquímicas de la nueva materia prima desarrollada a partir de la melaza a nivel laboratorio y a nivel piloto industrial.....	59
Tabla 4.9 Evaluación funcional de la nueva materia prima lote industrial contra el lote a nivel laboratorio.....	60
Tabla 4.10 Análisis de la relación costo beneficio del proceso sobre la obtención de la nueva materia prima obtenida a partir de la melaza.....	63
Tabla 4.11 Comparación de costos del Borresperse Ca45 (Ligno) contra la nueva materia prima, puestos en los almacenes de Sika Venezuela.....	64
Tabla 4.12 Análisis de la relación costo beneficio concernientes a la fabricación del Plastiment 500, con diferentes materias primas.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Principales moléculas utilizadas en la química de los aditivos de concreto.....	05
Figura 2.1: Fabricación sacarosa.....	13
Figura 2.2: Sacarosa y monosacáridos constituyentes.....	16
Figura 2.3: Hidrolisis acida de la sacarosa.....	17
Figura 2.4: Fórmula de Fisher y proyección Haworth de la D-glucosa.....	17
Figura 2.5: Fórmula de Fischer y proyección de Haworth de la D-fructosa. En verde estructura predominante en solución.....	18
Figura 2.6: Hidrolisis via acido fuerte de la Sacarosa.....	18
Figura 2.7: Estructura del anillo antes y después de ser sometido a un proceso de calentamiento.....	19
Figura 2.8: Reacción del 3,5- Acido Dinitrosalicílico.....	20
Figura 2.9: Estructura molecular de la lignina.....	21
Figura 2.10: Evolución de la manejabilidad de un concreto en el tiempo y capacidad de reducción de agua para diferentes aditivos.....	22
Figura 2.11: Efecto de repulsión de los granos de cemento por inclusión polimérica de la vinaza y/o melaza.....	24
Figura 3.1 Valores de F a un nivel de probabilidad de 95% de confianza.....	32
Figura 3.2: Norma ASTM C 494, para la ubicación de aditivos de concretos de acuerdo a su funcionabilidad.....	32
Figura 4.1: Estados físicos del lignosulfonato (izquierda) y melaza (derecha).....	36
Figura 4.2: Determinación del fraguado en morteros de la Melaza y el lignosulfonato por calorimetría diferencial.....	38
Figura 4.3: Resistencias a la compresión desarrolladas por la melaza y el lignosulfonato en las evaluaciones funcionales.....	41
Figura 4.4: Proceso de elaboración de la alternativa a los lignosulfonatos a partir de la melaza.....	43
Figura 4.5: Medición del pH para constatar el fin de la reacción de oxidación de la glucosa.....	44
Figura 4.6: Espectros IR de la nueva molécula (azul), melaza (rojo), ligno (verde).....	45
Figura 4.7: Espectros IR de la nueva molécula (arriba), Melaza (abajo).....	46
Figura 4.8: Iones carboxilatos presentes en la banda 1580 cm^{-1} , de la nueva molécula desarrollada a partir de la melaza.....	47

Figura 4.9: Determinación del fraguado en morteros de la Melaza, lignosulfonato y nueva materia prima por calorimetría diferencial.....	50
Figura 4.10: Resistencias a la compresión desarrolladas por la melaza, el lignosulfonato y la nueva materia prima en las evaluaciones funcionales.....	50
Figura 4.11: Valor teórico de significancia (F), obtenido a un nivel de probabilidad de 95%.	53
Figura 4.12: Diagrama de procesos seguido para la elaboración del batch piloto de la nueva materia prima.....	56
Figuras 4.13: Fotografías del área de procesos de aditivos líquido de Sika Venezuela.....	57
Figura 4.14: Determinación del fraguado en morteros de la nueva materia prima Lote Industrial 160418821 y muestra a escala laboratorio.....	61
Figura 4.15: Resistencias a la compresión desarrolladas por la nueva materia prima lote industrial 160418821 y muestra a nivel laboratorio en las evaluaciones funcionales.....	61
Figura 4.16: Espectros IR de la nueva molécula, lote piloto industrial (negro), muestra laboratorio (azul).....	62

INTRODUCCION

Los aditivos líquidos de concreto tipo A-D comercializados por Sika Venezuela, son compuestos químicos a base de azúcares y complejos poliméricos, los cuales les proporcionan al concreto características plásticas que permiten una mejor colocación del hormigón en obras reduciendo además la cantidad de agua presente en la matriz del concreto, esto trae como consecuencia un mejor desarrollo de resistencias a la compresión y rápidas puestas en servicios de las obras por ahorro de tiempo en variables como desencofrado de las estructuras y rápido avance.

Los aditivos han perdido en gran parte, su carácter de productos misteriosos con los que se consiguen transformaciones espectaculares en los hormigones, de tal modo que debidamente utilizados han contribuido eficazmente al desarrollo de nuevas y mejores estructuras, por lo que han pasado a ser un componente más del hormigón hasta tal punto que en muchos casos es necesaria su utilización (Tebar, 1994).

Estos aditivos actualmente son fabricados en la organización Sika Venezuela, a base de lignosulfonatos en polvos, los cuales son materiales provenientes y derivados de la lignina de los árboles, cuya constitución química radica en polímeros orgánicos complejos que forman materiales estructurales importantes en los tejidos de soporte de plantas vasculares y de algunas algas (Sjostrom, 1993). Estos lignosulfonatos actualmente son de carácter de importación, por lo que la compra hoy en día de este tipo de materias primas es complicada por la crítica situación vivida actualmente en el país, trayendo como consecuencia que la organización Sika Venezuela este perdiendo segmento de mercado por la no disponibilidad de estas materias primas en la cadena de suministros para la fabricación de aditivos líquidos para concreto.

La presente investigación se fundamenta en el desarrollo de una alternativa para sustituir o disminuir el uso de los lignosulfonatos utilizando materias primas locales como la melaza, lo cual tiene como meta el uso de materia prima nacional; evitando además la dependencia de materias primas importadas con el fin de hacerla sustentable y garantizar la fabricación de aditivos de concretos para el mercado nacional, permitiendo mantener esta importante línea de fabricación operativa para la organización Sika Venezuela, adicional a que muchos de estos productos participan activamente en el desarrollo de grandes obras de infraestructura a nivel nacional como las represas Uribante Caparo (Tocoma) en el oriente del país y las construcciones de las líneas 2 y 3 del tramo de los valles del tuyo del metro de Caracas.

El desarrollo de la investigación se basa en evaluar las mejores condiciones que puedan garantizar la obtención de la nueva alternativa propuesta a partir del uso de una materia prima de fácil adquisición a nivel nacional como la melaza. El enfoque principal de la investigación es modificar los azúcares contenidos en esta

materia prima mediante procesos de hidrolisis y oxidacion con el fin de mejorar sus características químicas y funcionales, proporcionando valor agregado en la fabricación de aditivos de concreto y disminuir la importación de lignosulfonatos en la organización Sika Venezuela. Por otra parte se determina la relación costo-beneficio para establecer el impacto económico generado por el desarrollo de esta nueva alternativa, además de evaluar la factibilidad técnica y económica, que representa la elaboración de esta materia prima dentro de las instalaciones de la empresa.

Adicionalmente se utilizarán fundamentos teóricos enfocados en las diferentes técnicas utilizadas para la inversión de azúcares, análisis de química cuantitativa, así como experiencias aportadas por otros departamentos de Investigación y Desarrollo de otras Sikas a nivel mundial que han aplicado esta tecnología a sus procesos productivos, así como los diferentes conocimientos esbozados en diferentes publicaciones acerca de todo lo referente a la química y funcionabilidad del concreto y/o morteros.

El procedimiento metodológico que se emplea durante la investigación es el diseño experimental, ya que se busca es encontrar una alternativa para el reemplazo de Lignosulfonatos en el proceso de fabricación de aditivos de concreto a partir del proceso de transformación química de la melaza, cuya meta principal es lograr similares propiedades físicas, químicas y funcionales a las mostradas por estas materias primas.

La principal importancia de este trabajo, radica en la posibilidad de realizar una sustitución total de una materia prima importada por una alternativa nacional la cual le permitirá a la organización Sika Venezuela ser sustentable en el tiempo, además de innovar tecnológicamente en el desarrollo de una nueva tecnología que le permita la elaboración de aditivos de concreto, promoviendo el desarrollo del mercado nacional en este tipo de productos.

El siguiente trabajo está estructurado de la siguiente manera: el capítulo I, en el cual se enmarca todo lo referente al planteamiento del problema, la formulación del problema, objetivos generales y específicos, la justificación y alcance de la investigación. En el capítulo II se esboza todo lo referente a los antecedentes y el marco teórico. El capítulo III, contempla el marco metodológico para el seguimiento de cada uno de los objetivos desarrollados y finalmente el Capítulo IV, en donde se plantean los resultados, discusiones, conclusiones y recomendaciones de la presente investigación.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presenta la descripción del problema y su formulación, la cual comprende la situación actual y deseada, planteándose a su vez la justificación, objetivo general y específicos y las limitaciones que restringen la siguiente investigación.

1.1.- Planteamiento del problema

Sika es un grupo industrial suizo independiente, con filiales en todo el mundo. Fue fundada en el año 1910 en Zurich por el investigador Kaspar Winkler. La empresa tiene carácter internacional con más de 50 filiales distribuidas en todo el mundo.

La historia de Sika en Venezuela comienza cuando las necesidades por la tecnología Sika, se solucionaban importando los productos. Esto se mantuvo sin cambios hasta 1972, año en que se comienza la producción local en **C. A. QUÍMICA INTEGRADA "INTEQUIM"**, empresa del grupo Mendoza, posteriormente, la corporación Grupo Químico. Estos inicios los dio Sika en Venezuela, como una división de INTEQUIM, la división Sika.

El auge alcanzado, el crecimiento sistemático del mercado y la transformación violenta del parque industrial de Venezuela, llevó a urgentes necesidades de más y mejor tecnología capaz de enfrentar los retos cada vez más exigentes. Así, ocho años más tarde se crea una empresa dedicada exclusivamente a la fabricación local y comercialización de los productos Sika en Venezuela. Así nació en 1980, una nueva empresa de la Corporación Grupo Química, INTESIKA, C.A.

Luego de crecer vertiginosamente, de ver aumentados y desarrollados los potenciales del mercado venezolano, en 1995, comienzan conversaciones entre La corporación Grupo Químico y los licenciantes, Sika AG, Suiza, a los fines de que ésta última se hiciese cargo de las operaciones Sika en Venezuela.

Es a partir del 1º de Mayo de 1997, cuando oficialmente inicia sus operaciones Sika Venezuela, S.A. filial directa de la casa matriz Sika en Suiza. Actualmente ubicada en la avenida Iribarren Borges Parcela 8-1 zona industrial sur II en Valencia estado Carabobo.

En la actualidad, Sika Venezuela, S.A. concentra su actividad principalmente en dar soluciones para la construcción, reparación y mantenimiento de la edificación y la vivienda, ofreciendo productos como impermeabilizantes flexibles, recubrimientos protectores y decorativos, adhesivos epóxicos, adhesivos para anclajes, sellado y pegado elástico, aditivos para cemento, concreto y morteros, morteros listos.

La empresa se distribuye principalmente en cuatro divisiones:

- a. **División Industry:** maneja una amplia gama de adhesivos y sellantes que son utilizados en la industria marina y automotriz tanto para fabricación como para reparación. Las principales actividades de esta división son: adhesión de vidrios parabrisas, adhesivo para carrocerías de camiones y autobuses, construcción de botes y barcos.
- b. **División Contractor:** es la división encargada de comercializar los químicos para la construcción, que tienen aplicación en la industria manufacturera, por medio de contratistas que poseen las empresas.
- c. **División Concrete:** esta división es responsable de la comercialización de todos los químicos para la construcción, que tienen aplicación en diversos momentos de un proceso constructivo, en construcciones nuevas, mantenimiento y reparación de estructuras antiguas, obras de infraestructura, entre otros.
- d. **División Distribution:** esta división maneja una amplia variedad de productos de uso doméstico, en construcciones nuevas, mantenimiento y reparación del hogar, su mercado se encuentra centrado en las ferreterías y pequeños distribuidores.

En la división de Concrete se producen una gran variedad de productos dirigidos al sector construcción, entre los cuales destacan los aditivos de concreto, clasificados de acuerdo a la norma ASTM C 494. Estos aditivos por lo general son soluciones acuosas con base a dispersantes de diferentes tipos entre los cuales destacan los lignosulfonatos, naftalenos sulfonados, condensados melaminico y los de última generación cuya química son los policarboxilatos modificados de éter (PCE). “Estas materias primas actúan químicamente sobre las partículas de cemento de manera estérica y electrónica, dispersándolas y haciendo la mezcla más fluida sin necesidad de adicionar agua, a su vez confieren al concreto físicamente características especiales como aumento de la plasticidad, reducción de agua, impermeabilidad y resistencias a la compresión” (Hermida H. 2012). En la figura 1.1 se presentan las principales moléculas utilizadas en la química de aditivos de concreto.

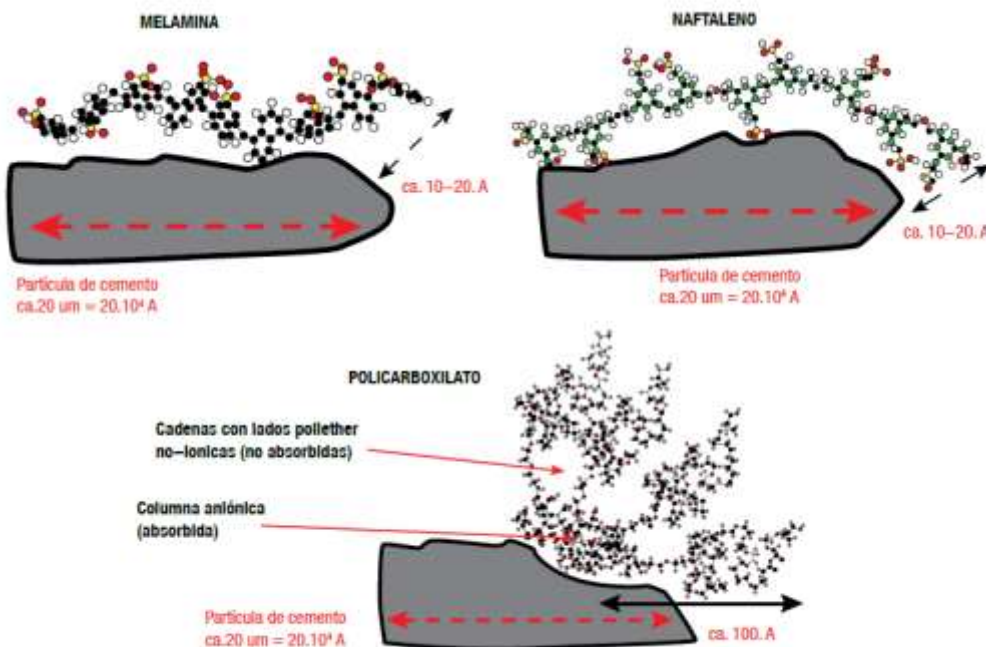


Figura 1.1 Principales moléculas utilizadas en la química de los aditivos de concreto. Fuente: Hermida H. 2012.

Actualmente todos estos dispersantes son materias primas importadas, puesto a que lamentablemente en Venezuela no se producen este tipo de tecnologías, por lo que esta situación afecta directamente a la unidad de negocios de concreto de Sika Venezuela, ya que debido a la actual situación país no se cuentan con las divisas necesarias para garantizar la cadena de suministros de esta línea de producción, la cual tiene una rata de producción de 3000 toneladas de aditivos producidas por año, además de afectar todas las obras de construcción e infraestructura del país en donde van dirigidas este grupo de productos.

Sika Venezuela, utiliza la melaza como materia prima base para la elaboración de aditivos, esta última funciona como retardante del fraguado del concreto, además de brindar cierta reducción de agua que es aprovechable dentro de la química del concreto, por lo cual es una gran oportunidad debido a que esta materia prima es de origen nacional y de muy bajo costo en comparación a las otras materias primas que conforman este tipo de productos.

La empresa mediante su departamento de investigación y desarrollo, tiene un amplio conocimiento sobre el uso de melaza dentro de la química de los aditivos de concreto, y su posible modificación química de esta materia prima con la finalidad de igualar las propiedades físicas, químicas y mecánicas mencionadas de los dispersantes arriba nombrados como Lignosulfonatos, naftalenos y melaminas. Es por ello que surge la

necesidad de desarrollar una alternativa para sustituir el uso de los lignosulfonatos, aprovechando el uso de la melaza, con la finalidad de disminuir y/o eliminar la dependencia de estos dispersantes de origen importados dentro de la cadena de suministro de Sika Venezuela. Para ello se debe evaluar la posibilidad de sustitución parcial y/o total de los lignosulfonatos en las formulaciones de los aditivos de concreto, mediante la modificación de la melaza realizando estudios de laboratorio y corridas de planta, que evidencien que esta materia prima iguala o mejora las características químicas y funcionales de los dispersantes comúnmente usados.

1.2.- Formulación del problema

En Sika Venezuela, los aditivos de concreto son formulados utilizando dispersantes que son materias primas importadas y debido a la dificultad para obtener divisas, esta línea de producción se está viendo disminuida, ocasionando retrasos en la principales obras del país de construcción e infraestructura, por la no disponibilidad de estos productos para la fabricación de mezclas de concreto de alto y mediano desempeño. Teniendo en cuenta esta situación se plantea como estrategia el desarrollo de una alternativa a los lignosulfonatos, a partir de la hidrólisis vía ácida, y posterior oxidación básica de la melaza, con la finalidad de aprovechar esta nueva molécula en la fabricación de aditivos de concretos tipo D de acuerdo a la norma ASTM C 494, y asegurar la cadena de suministro de la organización sin ceder segmento de mercado ante los continuos competidores.

1.3.- OBJETIVOS

1.3.1 .- Objetivo General

Desarrollar aditivos de concreto tipo D de acuerdo a la norma ASTM C 494, a partir de la melaza modificada a través de un proceso de hidrólisis ácida y posterior oxidación básica; como alternativa para sustituir el uso de lignosulfonatos.

1.3.2 .- Objetivos Específicos

1. Analizar las propiedades fisicoquímicas y funcionales de la melaza y los lignosulfonatos en mezclas de concreto.
2. Obtener la nueva materia prima mediante un proceso de hidrólisis vía ácida y posterior oxidación básica de la melaza.
3. Caracterizar la nueva materia prima obtenida y los aditivos fabricados actualmente con lignosulfonatos, con el fin de evaluar sus características fisicoquímicas y funcionales siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C 494.
4. Elaborar un batch a escala piloto industrial del proceso de hidrólisis – oxidación de la melaza.

5. Estimar los costos y beneficios asociados a la producción industrial de la nueva materia prima en comparación al uso de lignosulfonatos.

1.4.- Justificación

La estrategia de obtener una alternativa para sustituir a los lignosulfonatos, a partir de una materia prima local como la melaza y su aprovechamiento en la fabricación de aditivos de concreto además de representar un beneficio económico para la empresa, aseguraría la cadena de suministros de la organización Sika Venezuela, ganando más segmento de mercado dentro del sector construcción ante la adversa situación económica del país. En ese mismo orden de ideas, la principal meta de la investigación es aprovechar el uso de materias primas nacionales, que ayudarían al desarrollo interno del país con la finalidad de evitar la dependencia de importaciones, puesto a que si desarrollamos productos nacionales podríamos en una siguiente fase lograr exportar estos bienes, con el fin de captar divisas para la compra de otros insumos necesarios para el avance de la organización.

Asimismo, tiene gran importancia a nivel tecnológico puesto a que Sika Venezuela sería pionera en nuestro país en la elaboración de productos alternativos a los lignosulfonatos, a partir de materias primas locales para el uso de aditivos de concretos, así como abrir el panorama del uso de esta nueva materia prima ante posibles otras aplicaciones que se pudieran dar en el sector industrial, diferenciándonos de nuestros competidores.

La finalidad de desarrollar este proyecto es evitar la dependencia de materias primas importadas dentro de la manufactura local de Sika Venezuela, con el fin de contribuir al progreso de la organización, y hacerla más eficiente y sustentable en el tiempo, y de estar forma ser competitivos y contribuir con el desarrollo económico del país.

Es evidente entonces la necesidad de desarrollar este proyecto debido a la disminución de la línea de producción de aditivos de concretos en Sika Venezuela por escasez de materias primas importadas, y su consecuencia más directa que es la no disponibilidad de aditivos para la fabricación de concretos de altas prestaciones en el sector de construcción e infraestructura, por lo tanto se requiere evaluar la posibilidad de obtener una alternativa a los lignosulfonatos, a partir de una materia prima local como la melaza, y analizar sus beneficios económicos para la empresa.

Considerando lo antes expuesto, se aplicarán todos los conocimientos adquiridos durante la maestría y la experiencia laboral desarrollada como ingeniero químico dentro de Sika Venezuela, permitiendo el

desarrollo de esta alternativa para la fabricación de aditivos de concretos tipo D según la norma ASTM C 494, además de servir de instrumento para investigaciones futuras relacionadas con este estudio.

1.5.- Limitaciones

Para la realización de este trabajo, existen diversos factores que pudieran acortar o limitar el desarrollo total de la investigación. Entre los factores se encuentra el tiempo establecido para su culminación, ya que se pueden presentar diversos inconvenientes en el desarrollo de los experimentos, o que los resultados de los mismos no se ajusten a las necesidades del proceso, surgiría la necesidad de repetir las pruebas para el mejoramiento del objetivo que se desea alcanzar.

Todo desarrollo o sustitución de materia prima sugiere un proceso para la aprobación por parte de clientes internos y externos, ya que influyen muchos factores que no dependen del desarrollo del trabajo investigativo. Por lo tanto la implementación de las mejoras que se realicen en los aditivos desarrollados puede que no sean ejecutadas de manera inmediata.

La disponibilidad de las materias primas están sujetas al movimiento y existencia de las mismas en el inventario y por ende todos los factores que se encuentren relacionados a este, pueden limitar el desarrollo efectivo del proyecto.

1.6.- Alcance

La trascendencia de esta investigación radica en el desarrollo de un lignosulfonato local a partir de la hidrólisis-oxidación vía ácida de la melaza, en la empresa Sika Venezuela SA, con la finalidad de aprovechar esta materia prima en la elaboración de aditivos de concretos tipo D, de acuerdo a la norma ASTM C 494.

El principal propósito de la investigación es asegurar la cadena de suministros dentro de Sika Venezuela, con la finalidad de estar presentes constantemente en las grandes obras de infraestructura del país, mediante la fabricación de aditivos de concretos, que nos permitan además estar en constante innovación dentro del mercado venezolano y no ceder terreno antes nuestros competidores directos e indirectos.

Dentro de esta investigación se plantearán diferentes hipótesis sobre la factibilidad de este proceso a escala industrial dentro de las instalaciones de Sika Venezuela, y si este desarrollo es completamente viable económicamente contra la posibilidad de seguir importando esta materia prima para la organización.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen brevemente los antecedentes de la investigación para el logro y cumplimiento de los objetivos planteados, especificándose de tal manera de que trata la investigación, método utilizado, los resultados obtenidos y las conclusiones más relevantes para cada caso; además se especifican las bases teóricas en las que se fundamenta el proyecto, tales como, conceptos, clasificaciones, propiedades, entre otros.

2.1.- Antecedentes

Wang et al. (2013) sintetizaron un nuevo superplastificante melaminico de alto peso molecular y con un alto proceso termoestable usando melanina, formaldehído y glucosa sulfonada. La actividad superficial y la estructura de esta nueva molécula superplastificante y su desempeño en el concreto fueron evaluadas. El efecto del peso molecular de la nueva molécula sintetizada en el desarrollo del concreto fue determinada. Los resultados mostraron que esta nueva molécula superplastificante ha probado ser mas eficiente como superplastificante en la elaboración de concreto o hormigones. La nueva resina sintetizada puede reducir un alto contenido de agua en una mezcla de concreto, mejorando la trabajabilidad y las resistencias a la compresión, además de mantener el flujo inicial por un lapso de 60 minutos. Los resultados indicaron que esta nueva molécula es mucho más efectiva y mejora el desempeño del concreto en cuanto a trabajabilidad, perdida de asentamiento inicial, y resistencia a la compresión se refiere. Esta nueva molécula demostró que puede ser usada potencialmente en la fabricación de aditivos de concreto de altos desempeños para concretos de altas prestaciones industriales.

Yildirim H. y Altun B. (2012) realizaron un estudio en donde demostraron que la melaza es un subproducto como los lignosulfonatos, el cual es obtenido de la industria del azúcar y del papel. En este estudio la melaza muestra un efecto plastificante en el concreto. Realizaron una comparación entre la melaza con 40% de pureza y los lignosulfonatos al mismo porcentaje de pureza, con respecto a las mejoras de las propiedades del concreto. Tres tipos de melazas fueron obtenidas de diferentes productoras de azúcar realizando los ensayos a dos dosis 0,4 y 0,7% del contenido de cemento. Se prepararon 2 tipos de concreto con dos dosis de cementos, tales como 270 y 320 kg/m³, respectivamente. La trabajabilidad y los tiempos de fraguados fueron evaluados en estado fresco y se midieron además resistencias a la compresión y a la flexión de los concretos ya endurecidos. Además realizaron pruebas de durabilidad del concreto a resistencias de sulfatos por capilaridad. Concluyeron además que las melazas pueden ser usadas como aditivos de tipo D, puesto a que los fraguados iniciales y finales y las resistencias a 35 y 125 días medidas así lo demuestran, sin

embargo adicionalmente puede ser usada como un aditivo tipo A, puesto a que cumple con la cantidad de reducción de agua establecido para este tipo de aditivos según la norma ASTM C 494.

Briat J. y Fontaine C. (2005) desarrollaron una patente la cual se refiere a un agente de molturación utilizado para la separación y la trituración del cemento, estando compuesto este agente de molturación a partir de derivados de jarabes de azúcares. La utilización de derivados de jarabes de glucosa y más particularmente los derivados obtenidos por hidrogenación u oxidación de polisacáridos como adyuvantes, es conocida para la realización de hormigones, morteros y lechadas. Estos agentes de molturación obtenidos a partir de derivados de jarabes de azúcares, se utilizó en unas proporciones ponderales constituyendo el agente activo con relación al cemento, que oscila entre el 0,01% y el 1% y de preferencia entre el 0,015% y el 0,25%. Por último, los diferentes ensayos han confirmado que el agente de molturación según la invención evitaba la aglomeración de las partículas de cemento en los aglomerados y el revestimiento interior del triturador. Pueden ser utilizados solo en solución acuosa o mezclados con otros agentes de molturación y se ha mostrado particularmente eficaz para los cementos que incluyen escoria.

Sarrouh et al. (2005) investigaron a escala de laboratorio el proceso de hidrólisis ácida del bagazo utilizando ácido sulfúrico concentrado en una sola etapa y en una etapa modificada. En este estudio se analizó la influencia de tres variables independientes: tiempo de reacción, porcentaje de sólidos del bagazo y la temperatura sobre el proceso en una sola etapa. La máxima conversión obtenida para la hidrólisis en una etapa fue de 87,65% de azúcares fermentables utilizando ácido sulfúrico al 70%, 2% de sólidos y una temperatura de 50 °C durante 1 hora de reacción. A partir de estos resultados se realizó el proceso modificado obteniéndose una conversión máxima de 97,5% de azúcares fermentables a una dilución del ácido al 30%. Se realizó además un análisis técnico económico de ambas variantes partiendo de los resultados experimentales obtenidos en cada proceso; los valores fueron calculados para una futura planta con capacidad de producir 800 HL/día de alcohol. Los índices de valor actual neto (VAN) y periodo de recuperación descontado (PRD) indicaron que la hidrólisis ácida concentrada en una sola etapa (variante 1) con un VAN de 8.310.659,27 USD y un PRD de tres años es más factible que el proceso modificado (variante 2) con un VAN de 3.293.318,69 USD y un PRD de siete años.

Tebar G. (1994) presento un artículo en el que se da cuenta de la situación actual de la normativa española elaborada por el SC-2 (Aditivos) del CTN-83 (Hormigón) del AENOR y, de un modo especial, de la normativa europea realizada por el SC-3 (Admixtures for concrete) TC 104 (Concrete) del CEN, tanto en lo que se refiere a los métodos de ensayo, como a las características que se las exigen, especificaciones y criterios de conformidad aplicadas a las principales familias de aditivos más utilizadas en la fabricación del hormigón, teniendo en cuenta que los aditivos se deben utilizar una vez que se conozcan sus efectos sobre

los hormigones (especialmente, sobre hormigones y morteros de referencia) y que, además, se garantice que sus características se mantienen a lo largo del tiempo, estando avaladas por un control de calidad adecuado.

2.2.- Bases teóricas

2.2.1 Melaza

El término “melaza” se refiere a la parte final obtenida, bajo evaporación, cristalización y centrifugación de residuos fluidos provenientes de la fabricación de la sacarosa o azúcar. En la figura 2.1 se presenta el diagrama de fabricación de sacarosa.

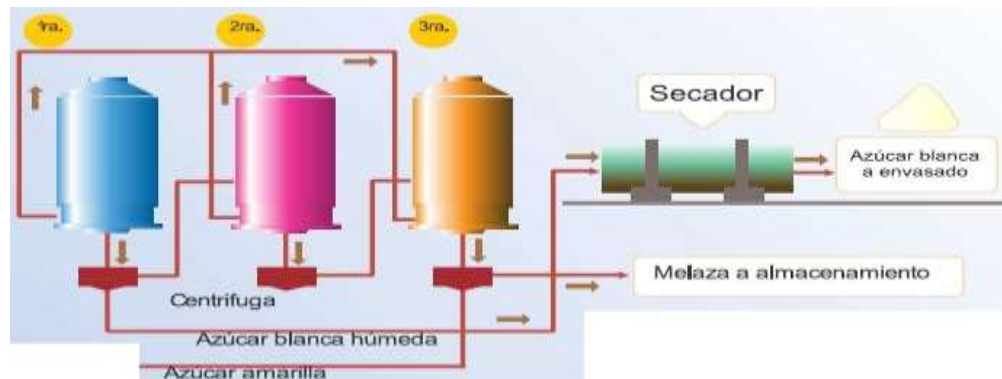


Figura 2.1 Fabricación sacarosa.

Fuente: Rodriguez & Ursua 2014.

2.2.2 Tipos de melaza según procedencia

Las melazas se pueden clasificar principalmente según su origen en melaza de remolacha o de caña. Sin embargo, de acuerdo a la AAFCO (Association of American Feed Control Officials), existen otros tipos de melazas que se pueden clasificar en:

- **Melaza de caña de azúcar:** la melaza obtenida en la manufactura del proceso con la caña de azúcar no puede contener menos de un 46% de sacarosa.
- **Melaza de remolacha:** la melaza obtenida en la manufactura del proceso de la remolacha no puede contener menos de un 48% de sacarosa.
- **Melaza cítrica:** proviene de jugos parcialmente deshidratados obtenida de la manufactura del secado de pulpas cítricas. Esta melaza no puede contener menos de un 45% de sacarosa.
- **Extracto de hemicelulosa:** es un subproducto de la fabricación de madera prensada. Es el concentrado de material soluble obtenido del tratamiento de madera en condiciones de temperatura y presión elevadas junto con la utilización de ácidos, álcalis o sales.
- **Melaza de almidón:** es un subproducto de la fabricación de la dextrosa obtenida del almidón, proveniente del concentrado de maíz. El almidón es hidrolizado por enzimas y/o ácidos. Puede

contener no menos de 43% de azúcar reducida expresada como dextrosa y no menos de 50% de azúcares totales expresados como dextrosa (Rodríguez & Ursua , 2014).

2.2.3 Composición de la melaza

La composición química de la melaza estará determinada por el tipo de melaza según naturaleza o procedencia, es decir, estará influenciada por factores como el tipo de suelo, temperatura ambiente, humedad, temporada de producción, variedad, prácticas de producción en una planta de procesamiento en particular y variables de almacenamiento.

La caracterización de las melazas se realiza mediante la medición de algunos parámetros físico-químicos típicos, como los que se muestran a continuación:

- **°Brix:** los grados °Brix son un indicador de la gravedad específica y también representan la cantidad de sólidos totales contenidos. Este término fue originalmente utilizado para soluciones de sacarosa pura, para indicar el porcentaje de sacarosa en solución sobre un peso base. De manera alternativa se puede medir el contenido de sólidos o residuos después de secado en termobalanza.
- **Azúcares totales:** todos los tipos de melazas contienen relativamente grandes cantidades de azúcares totales o hidratos de carbono, los que constituyen en gran parte el valor alimenticio de la melaza. Fábricas de azúcar pueden controlar la cantidad de sacarosa extraída y por ende, el contenido de azúcar en la melaza, es decir, varía dependiendo de la tecnología empleada para su obtención. Además de sacarosa, la melaza contiene cantidades menores de glucosa, fructosa, rafinosa y diferentes materiales orgánicos no azucarados.
- **Proteína cruda:** ninguno de los tipos de melaza contiene niveles significantes de proteína cruda. También, los materiales nitrogenados que están presentes consisten principalmente en compuestos de nitrógeno no proteico que incluyen amidas, albúminas, aminoácidos y otros compuestos nitrogenados simples.

En consecuencia, considerando estas variaciones, se puede encontrar variabilidad en el contenido de nutrientes, sabor, color, viscosidad y sacarosa o azúcar total (tabla 2.1; tabla 2.2 y tabla 2.3) (Olbrich,1963).

Tabla 2.1. Composición y nutrientes importantes contenidos en la melaza.

	<i>Caña de azúcar</i>	<i>Remolacha</i>	<i>Cítricos</i>	<i>Extracto</i>	<i>Almidón</i>
°Brix	79,5	79,5	71,0	65,0	78,0
Sólidos totales (%)	75,0	77,0	65,0	65,0	73,0
Azúcar total (%)	46,0	48,0	45,0	55,0	50,0
Proteína cruda (%)	3,0	6,0	4,0	0,5	0,4
Nitrógeno libre (%)	63,0	62,0	55,0	55,0	65,0

Fuente: Olbrich, 1963

Tabla 2.2. Minerales presentes en la Melaza según procedencia. (Cantidad en ppm)..

Mineral	Caña de azúcar	Remolacha	Cítricos
Cobre	36	13	30
Hierro	249	117	400
Manganeso	35	10	20
Zinc	13	40	0

Fuente: Olbrich, 1963

Tabla 2.3. Vitaminas presentes en la Melaza según procedencia. (Cantidad en ppm).

Vitamina	Caña de azúcar	Remolacha	Cítricos
Biotina	0,36	0,46	0
Colina	745	716	0
Ácido pantoténico	21	7	10
Riboflavina	1,8	1,4	11
Tiamina	0,9	0	0

Fuente: Olbrich, 1963

2.2.4 Sacarosa

Comúnmente conocida como azúcar, se puede obtener a partir de la caña de azúcar o la remolacha. La Sacarosa es un disacárido que tiene fórmula molecular $C_{12}H_{22}O_{11}$, y está formada por α -glucopiranososa y β -fructofuranosa unidas por un enlace 1 $\rightarrow$ 2 (figura 2.2).

La sacarosa no tiene poder reductor porque el enlace glucosídico se establece entre el carbono 1 de la glucosa y el carbono 2 de la fructosa, con lo cual se estabilizan las estructuras cíclicas, pues constituye un acetal y no un hemiacetal. No obstante lo anterior, el enlace glucosídico se puede romper mediante una hidrólisis ácida o enzimática, obteniendo la denominada azúcar invertida.

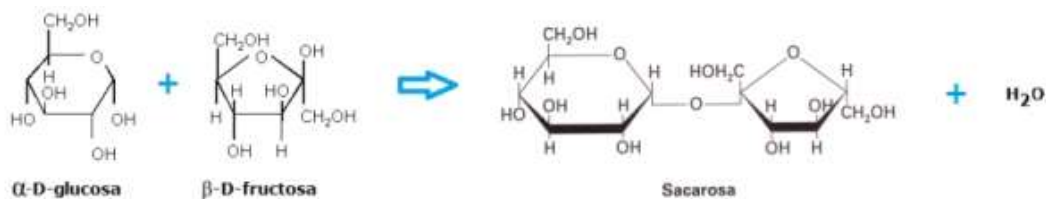


Figura 2.2 Sacarosa y monosacáridos constituyentes.

Fuente: Rodríguez & Ursua 2014.

2.2.5 Azúcar invertida

Como se mencionó anteriormente, la azúcar invertida corresponde a la mezcla de α -D-glucosa y β -D-fructosa obtenidas como producto de la hidrólisis ácida o enzimática de la sacarosa (figura 2.3).





La glucosa es el hidrato de carbono más elemental y esencial para la vida, es un monosacárido con fórmula empírica $C_6H_{12}O_6$, la misma que la fructosa pero con diferente posición relativa de los grupos alcohol y carbonilo. Es una aldohexosa, ya que es un monosacárido con 6 átomos de carbono y su grupo carbonilo es un aldehído situado en el carbono 1. Se encuentra en las frutas y en la miel. En disolución acuosa, la glucosa forma un hemiacetal intramolecular adquiriendo la configuración de un heterociclo llamado piranosa según la proyección de Haworth. La Figura 2.4 muestra las estructuras de Fisher y proyección Haworth de la D-glucosa. La glucosa es un azúcar reductor al igual que la fructosa.



Éste monosacárido tiene la misma fórmula empírica que la glucosa pero con una estructura diferente. Es una cetohexosa ya que el grupo carbonilo es una cetona. Su fórmula química según la representación de Fischer y proyección de Haworth se muestra en la Figura 2.5.

Esta molécula se cicla formando un hemiacetal intramolecular entre el carbono 2 y el carbono 5, adquiriendo la configuración de furanosa. Sin embargo, también es posible que en solución se produzca la ciclación del grupo carboxílico con el grupo hidroxilo del carbono 6, produciéndose la formación de una fructopiranososa. La Figura 2.5. muestra esta estructura de la D-fructosa, D-fructofuranosa y D-fructopiranososa y sus porcentajes de abundancia en equilibrio en solución.

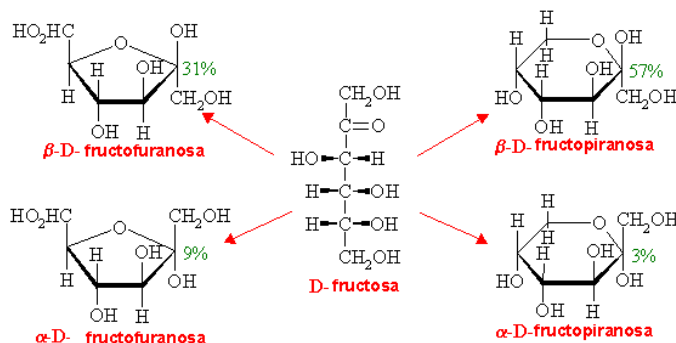


Figura 2.5 Fórmula de Fischer y proyección de Haworth de la D-fructosa. En verde estructura predominante en solución. Fuente: Rodríguez & Ursua 2014.

2.2.8 Hidrolisis de la melaza vía acida

El uso de un ácido fuerte (H^+) en la melaza genera la reacción de hidrólisis en la sacarosa, mezcla de glucosa con fructosa (“azúcar invertido”). La Figura 2.6 muestra la reacción de la sacarosa en presencia de un ácido fuerte y calor (Rodríguez & Ursua, 2014).

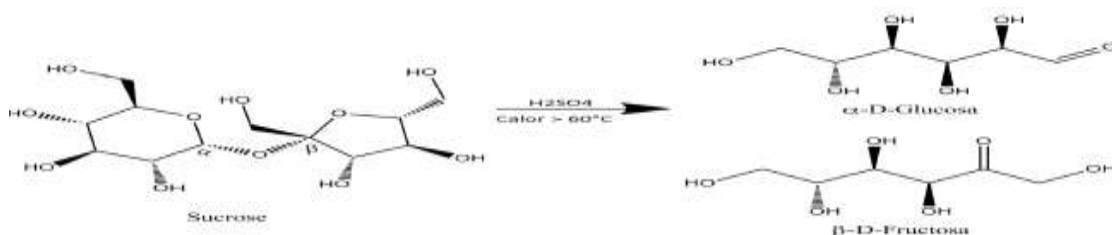
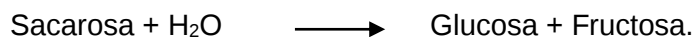


Figura 2.6 Hidrolisis vía ácido fuerte de la Sacarosa.

Fuente: Rodríguez & Ursua 2014.

2.2.9 Técnica de hidrolisis de la sacarosa

La sacarosa es un disacárido que no posee carbonos anoméricos libres, por lo que carece de poder reductor. Dado que es muy común utilizar este azúcar en procesos fermentativos su determinación por el método DNS requiere de hidrolisis acida (HCL) o enzimática para la obtención de glucosa y fructosa que son azúcares reductores. Este proceso se denomina inversión de la sacarosa y se puede observar en la siguiente ecuación (Godoy, 2002).



2.2.10 Técnica del Ácido 3,5 – Dinitrosalicílico (DNS)

Es una técnica de óxido reducción que se basa en la capacidad de la glucosa para reducir el 3,5 – ácido dinitrosalicílico bajo determinadas condiciones; esta reducción posee una coloración que se hace más intensa a medida que aumentan las concentraciones de azúcares reductores. Se evidencia por medio de la lectura de la absorbancia en espectrofotómetro , lo que conlleva a la aplicación de la ley de Beer-Lambert (Miller,1959).

El fundamento de esta técnica consiste en la oxidación de la glucosa, sin embargo, la glucosa en solución acuosa se encuentra en su forma cíclica que es muy estable y por lo tanto, no reacciona. Por esta razón, es necesario calentar la muestra para que el anillo se abra dejando expuesto el aldehído dando lugar a una reacción de oxidación como se observa en la figura 2.7 (Routh *et al.* 1990).

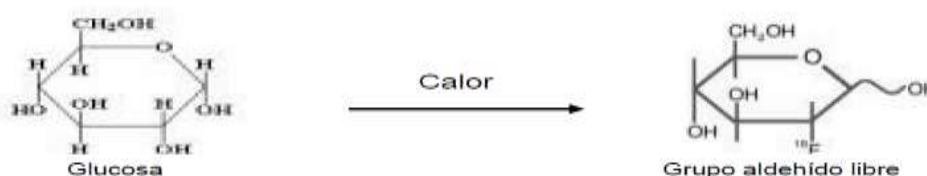


Figura 2.7 Estructura del anillo antes y después de ser sometido a un proceso de calentamiento.

Fuente: Routh *et al.* 1990

Para que se dé la reacción también es necesario proporcionar un medio alcalino; esto es posible gracias a la adición de NaOH el cual es una base fuerte. En solución acuosa se ioniza liberando Na^+ y OH^- al medio, el cual se alcaliniza, permitiendo la oxidación de la glucosa; en esta oxidación, el carbono del grupo aldehído se convierte en un ácido carboxílico por la pérdida de hidrógenos y la ganancia de oxígeno, obteniéndose de esta forma el ácido gluconico; por otro lado, el ácido 3,5 dinitrosalicílico es reducido gracias a la acción del ácido tartrato de sodio y potasio y de la oxidación de la Glucosa. El ácido pierde una de sus configuraciones 3 o 5 principalmente, la 3 por ser más reactiva, quedando ácido 3- amino-5-nitrosalicílico, el cual produce una coloración amarilla (Figura 2.8). La coloración es proporcional a la concentración de glucosa (Routh *et al.* 1990).

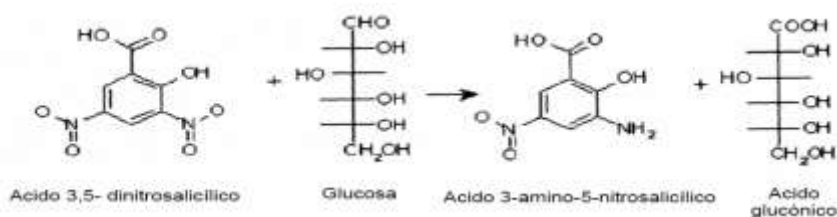


Figura 2.8 Reacción del 3,5- Acido Dinitrosalicílico. Fuente: Routh *et al.* 1990

2.2.11 Lignosulfonatos y lignina

La lignina es una clase de polímeros orgánicos complejos que forman materiales estructurales importantes en los tejidos de soporte de plantas vasculares y de algunas algas. Las ligninas son particularmente importantes en la formación de las paredes celulares, especialmente en la madera y la corteza, ya que prestan rigidez y no se pudren fácilmente. Químicamente las ligninas son polímeros fenólicos reticulados.

La palabra lignina proviene del término latino *lignum*, que significa 'madera'; así, a las plantas que contienen gran cantidad de lignina se las denomina leñosas. La lignina se encarga de engrosar el tallo.

La lignina está formada por la extracción irreversible del agua de los azúcares, creando compuestos aromáticos. Los polímeros de lignina son estructuras transconectadas con un peso molecular de 10.000 u.

Se caracteriza por ser un complejo aromático (no carbohidrato) del que existen muchos polímeros estructurales (ligninas). Resulta conveniente utilizar el término lignina en un sentido colectivo para señalar la fracción lignina de la fibra. Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Es importante destacar que es la única fibra no polisacárido que se conoce.

Este componente de la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo, proporciona rigidez a la pared celular. Realmente, los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular.

Solo existen dos tipos de lignina comercialmente disponibles: las ligninas sulfonadas y las kraft ligninas. La capacidad de elaboración de productos de lignina en el mundo oriental es aproximadamente de 1,4 y 106 t/año. Solo una compañía produce kraft ligninas; las restantes producen ligninas sulfonadas. Los productos de lignina han empezado a tener una importancia creciente en distintas aplicaciones industriales. (Sjostrom, 1993)

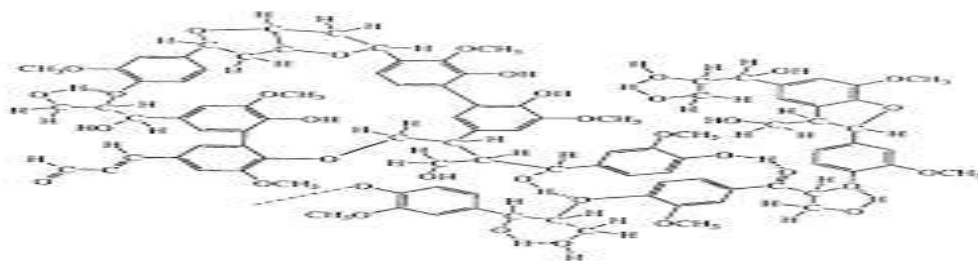


Figura 2.9 Estructura molecular de la lignina. Fuente: Sjostrom, 1993.

2.2.12 Aditivos para Concreto:

Según la norma española UNE 83-200-84, los aditivos se definen como: “Aquellas sustancias o productos que incorporados al hormigón (concreto), mortero o pasta antes o durante el amasado y/o durante un amasado suplementario, en una proporción no superior al 5% del peso del cemento (salvo casos especiales), producen la modificación deseada en dicho hormigón, mortero o pasta en estado fresco y/o endurecido, de alguna de sus características, de sus propiedades habituales o de su comportamiento” (Tebar 1994).

2.2.13 Clasificación de los aditivos de concreto:

Existen numerosas clasificaciones para los aditivos de concreto, sin embargo una de las más usadas, corresponden a la norma **ASTM C 494**. Esta Norma cuya primera versión se remonta a 1962, establece hoy en día los siguientes aditivos (Fuente: Hermida H. 2012.):

- Tipo A. Reductores de agua o plastificantes.
- Tipo B. Retardantes
- Tipo C. Acelerantes.
- Tipo D. Reductores de agua y retardantes.
- Tipo E. Reductores de agua y acelerantes
- Tipo F. Reductores de agua de alto rango o superplastificante
- Tipo G. Reductores de agua de alto rango y retardantes o Superplastificante y retardantes.

2.2.14 Aditivos Para Concreto tipo D

Son aditivos que, sin modificar la trabajabilidad, permiten reducir la cantidad de agua de una mezcla dada de un hormigón o concreto, o que, sin modificar el contenido de agua, aumentan la trabajabilidad, o producen los dos efectos a la vez. Adicional a esto dependiendo de la dosificación son capaces de disminuir considerablemente el tiempo de endurecimiento del concreto de una manera controlada (Tebar 1994).

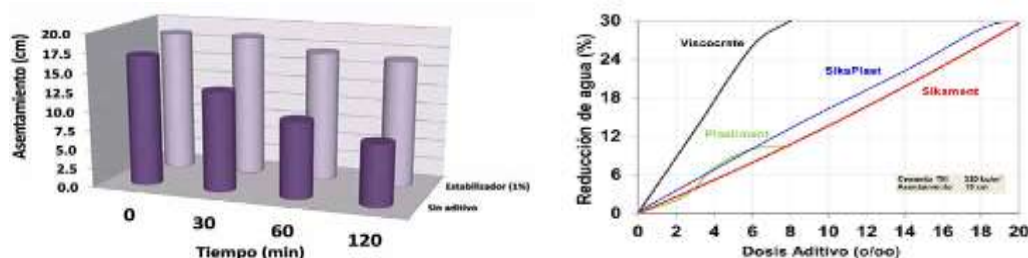


Figura 2.10 Evolución de la manejabilidad de un concreto en el tiempo (Izquierda) y capacidad de reducción de agua para diferentes aditivos (Derecha).

Fuente: Hermida H. 2012.

2.2.15 Uso de melazas en aditivos de concreto

Aunque el número de estudios en el uso de melazas en la química del concreto es limitado, existen algunos estudios sobre el efecto de azúcares en las propiedades del concreto. Adición de azúcares en pequeñas cantidades tiene un efecto de retardo en el endurecimiento del concreto. Los concretos realizados con aditivos a bases de azúcares muestran una reducción de las resistencias iniciales del concreto pero después muestran un incremento bastante alto de las resistencias finales del concreto a edades tardías. Por ejemplo, la sacarosa, la cual tiene 5 anillos es clasificada como una azúcar no reductora y podría retardar el fraguado inicial del concreto de 1000 a 8000 minutos y el fraguado final de 1400 a 1500 minutos.

Aunque existe una divergencia de opiniones entre muchos investigadores sobre la razón que causa tal efecto de retardo, muchos de ellos han aceptado que esto se debe a la capacidad que tiene el azúcar de acomplejar el Calcio (Yildirim & Altun 2012).

Los derivados de jarabes de azúcares se obtienen por oxidación o hidrogenación de los indicados jarabes de azúcares. Un aditivo de esa clase se describe en la patente francesa n° 2.597.473, que tiene por objeto un procedimiento de oxidación por vía catalítica de los di-tri-oligo y polisacáridos en ácidos polihidrocarboxílicos. El producto obtenido por este procedimiento se aplica a ligantes hidráulicos como el cemento, como fluidificantes y reductores de agua, y es menor retardador que otros aditivos que tienen la misma función (Briat & Fontaine 2000).

Con respecto al uso de vinazas y melazas en orden de importancia en relación con el volumen de consumo se debe citar en primer lugar la industria del cemento del hormigón, que demanda en el mundo aditivos con varios millones de toneladas de un complejo polimérico, el cual en un importante porcentaje de sus usos es sustituible por el complejo polimérico de vinazas y melazas (ligninas). Hace algún tiempo en Estados Unidos fue necesario cerrar una importante fábrica de poliméricos para la industria de la construcción, creando una situación de carencia en el mercado que hizo necesario el uso del complejo polimérico de vinazas y melazas en los países afectados. Su aplicación es como aditivo en la preparación del concreto, actuando como fluidificante o plastificante y sustituyendo al agua.

En la literatura se encuentran datos que es posible sustituir 16 L de agua por 1 L de aditivo. La vinaza y/o Melaza o su complejo polimérico, trabaja por la vía física (electrostática), con un extremo o cabeza hidrófilo (carga positiva) y el otro hidrófugo (carga negativa). El componente hidrófugo interacciona en la parte sólida del concreto y el hidrófilo permanece en el extremo opuesto formándose “pompones” con carga eléctrica del mismo signo que se repelen entre sí, con el mismo efecto de fluidificación del agua. Al usar menos cantidad de agua la resistencia del concreto aumenta, o se puede usar menos cemento para obtener un concreto de igual resistencia (Irisarri, 2005).

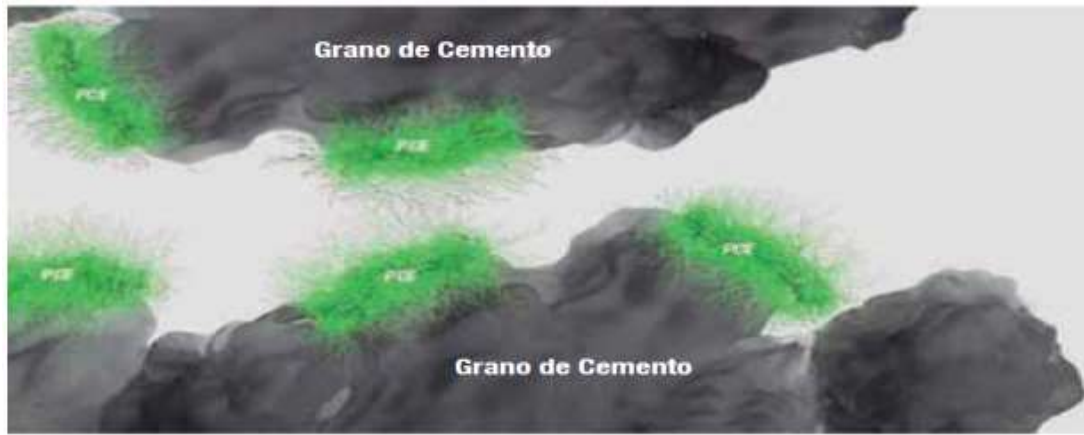


Figura 2.11 Efecto de repulsión de los granos de cemento por inclusión polimérica de la vinaza y/o melaza. Fuente: Hermida H. 2012.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se presentan los aspectos correspondientes al tipo de estudio que se lleva a cabo en esta investigación, el tipo de investigación propiamente dicha, y el diseño de experimentos que se llevarán a cabo para llevar a feliz término las actividades que conducen a la elaboración de este trabajo especial de grado.

3.1 TIPO DE ESTUDIO Y DE INVESTIGACIÓN

El tipo de estudio que va a aplicarse se define como una investigación experimental, puesto a que se llevará a cabo dentro del área especializada de los laboratorios de investigación y desarrollo de Sika Venezuela. En cuanto al tipo de investigación la misma es de carácter explicativa, puesto a que busca establecer como la exposición de la melaza mediante reacciones químicas de hidrolisis- oxidación influyen positivamente en las propiedades del concreto y/o morteros, y puede ser utilizado como materia prima en la fabricación de aditivos de concretos, los cuales tienen gran interés económicos en la industria de la construcción y es una línea de negocios establecida dentro de la organización Sika Venezuela, siendo además una gran ventaja puesto a que en la actualidad estos productos se fabrican con materias primas (lignosulfonatos) importadas. Por último, la estrategia que se empleara en el transcurso de la investigación será de carácter experimental.

3.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

3.2.1 Análisis de las propiedades fisicoquímicas de la melaza y otros lignosulfonatos en mezclas de concreto

3.2.1.1 Toma de muestras de la melaza y los lignosulfonatos disponibles en los almacenes de Sika Venezuela

Se realizó el muestreo de las materias primas de acuerdo a los criterios de la normativa COVENIN 356 "Aditivos químicos utilizados en el concreto; especificaciones" (Anexo 01) utilizados en el almacén de materias primas de Sika Venezuela, en donde para el caso de la melaza por ser una materia prima liquida que llega en cisternas de 20.000 Litros, se realizó un muestreo compuesto en donde se tomaron 2 muestras de 1 litro, en donde una correspondía a la parte de arriba de la cisterna y la otra muestra a la parte de debajo de la misma. Posteriormente estas 2 muestras fueron mezcladas en proporciones iguales para su posterior análisis. En el caso de los lignosulfonatos por ser una materia prima solida se siguió el

criterio de la normativa COVENIN arriba mencionada, la cual indica que para aditivos solidos envasados se puede tomar una muestra aleatoria simple de 1 kilogramo de la misma, y debe ser guardada para sus posteriores análisis.

3.2.1.2 Verificación de propiedades fisicoquímicas.

Se siguieron las normas internas de inspección referidas en las normas Covenin, llevadas a cabo por el laboratorio de control de calidad, donde se evaluaron cada uno de los siguientes parámetros de calidad de la melaza y los lignosulfonatos, de acuerdo a como sigue:

- **pH, (Covenin 1315 “Determinación de pH”. Anexo 02):** se tomó una muestra y se transvaso a un vaso de precipitado de 250 mL, se llevó a temperatura ambiente de 25°C, y se procedió a colocar el electrodo del Ph metro, se anotó el valor mostrado en la pantalla del pH metro una vez este haya estabilizado su valor. En el caso del lignosulfonato por ser un aditivo sólido, se realizó una dilución de esta materia prima en agua al 50%, y se siguió la metodología arriba explicada.
- **Densidad Covenin 356 ("Aditivos químicos utilizados en el concreto; especificaciones". Anexo 01):** se trasvaso la muestra a un vaso de precipitado de 250 mL, y se llevó la muestra a temperatura ambiente de 25°C, luego se procedió a determinar la densidad de la materia prima mediante un picnómetro metálico el cual se pesará previamente en una balanza analítica para obtener su constante volumétrica.
- **% Solidos (Covenin 356 "Aditivos químicos utilizados en el concreto; especificaciones". Anexo 01):** se pesaron 2 botellas de vidrio vacías en una balanza analítica, posteriormente se pesaron 0,6 gramos de la materia prima a determinar el % solidos, y se pesaron nuevamente para determinar el peso bruto de la muestra, se colocaron las botellas de vidrios en una estufa a 120°C por un lapso de 2 horas, y se pesaron nuevamente para determinar el peso residual, se procedió a calcular el % de solidos no volátiles mediante la formulación indicada en la norma.
- **% Sedimentos (Norma interna Sika Venezuela ME0044):** se diluyeron las muestras en agua al 50% en volumen, se colocaron en tubos centrifugas de 10 mL, y se centrifugaron por un lapso de 5 minutos, posteriormente se desalojó el sobrenadante y se anotó en porcentaje la cantidad de materia que no quedo disuelta.
- **° Brix (Norma Covenin 762 “ Bebidas gaseosas métodos de ensayos”. Anexo 03):** se trasvasaron las muestras a un beaker de 250 mL, y se diluyeron las muestras en 50% de agua, posteriormente se llevaron las muestras a ensayar a 25°C, luego se calibró el refractómetro digital con una gota de agua y se midió la lectura (la misma debe ser 0), se procedió a colocar una gota de las muestras diluidas, se cerró el refractómetro y se anotó el valor del mismo en la pantalla, el valor debe multiplicarse por 2, puesto a que la muestra esta diluida al 50%.

3.2.1.3 Verificación funcional de la melaza y los lignosulfonatos en morteros, con la finalidad de evaluar propiedades funcionales.

Siguiendo las normas internas de inspección referidas en las normas Covenin, llevadas a cabo por el laboratorio de investigación y desarrollo de Sika Venezuela, se evaluaron cada uno de los siguientes parámetros funcionales de la Melaza y los lignosulfonatos, de acuerdo a como sigue, según la norma ASTM C 494 “Especificación y ensayos de los aditivos de Concreto” (Anexo 05):

- **Preparación del mortero:** se diseñó un mortero con una relación de 3 partes de arena pasada por el tamiz 4: con una parte de cemento Portland tipo 1, esta mezcla debe quedar completamente homogénea, posteriormente se llevó la mezcla a un mezclador de aspas de 4 litros de capacidad y se colocó la cantidad de agua necesaria para obtener un flujo de 20 cm en una mesa de caída a 5 golpes. Este será el patrón de referencia.
- **Preparación del mortero con los aditivos:** el diseño del mortero es el mismo explicado en el inciso anterior con la salvedad de que en este caso se adiciono al agua de amasado la cantidad necesaria de aditivo para cumplir con aditivos reductores de agua tipo D, de acuerdo a la norma ASTM C 494, por lo general este porcentaje va de 0,4 a 1% del peso del cemento, por lo que se eligió el 0,5% del peso del cemento. El ensayo culminó cuando nuevamente se obtuvo un flujo de 20 cm, en una mesa de caída a 5 golpes.
- **Determinación del % Reducción de agua:** se utilizó la siguiente formulación (ecuación 3.1):

$$\% \text{ Reducción de H}_2\text{O} = ((\text{Cant H}_2\text{O del mortero referencia} - \text{Cant H}_2\text{O del mortero aditivado}) / \text{Cant H}_2\text{O del mortero referencia}) \times 100. \quad (3.1)$$

- **Determinación del fraguado (Norma interna Sika ME 0090 “ Determinación del tiempo de fraguado en concreto por calorimetría diferencial”):** se colocó la cantidad de 400 g de mortero preparado en envases plásticos de ¼ de galón, los cuales se llenaron en 3 capas y se compactaron con una barra metálica a una razón de 10 golpes de manera helicoidal, posteriormente se colocó en el calorímetro diferencial, y se parametrizó el equipo con las condiciones establecidas para que el equipo construya una gráfica que muestra el incremento de temperatura en función del tiempo. El tiempo de fraguado final corresponde a la temperatura más alta alcanzada por la curva para cada mortero, y el fraguado inicial corresponde al tiempo en que la curva empezó a incrementar la temperatura.
- **Determinación del % de aire ocluido en el concreto (Norma Covenin 347 “Determinación del contenido de aire ocluido en mezclas de concreto”. Anexo 04)**

Se calibro el equipo medidor de aire ocluido con agua, para esto se llenó la capacidad del equipo completamente con el volumen de agua y se enrasó la parte superior del equipo, se colocó la parte de arriba y se selló herméticamente, posteriormente se procedió a inyectarle aire por la válvula de llenado hasta que el manómetro indico cero. Se liberó la válvula de escape del aire y se anotó el valor en el manómetro el cual debe ser cero. Se repitió el mismo procedimiento con los morteros a ensayar.

- **Determinación de la resistencia a la compresión (Norma Covenin 484 “Determinación de la resistencia a la compresión de morteros en probetas cubicas”. Anexo 05)**

Una vez preparados los morteros se llenaron las formaletas cubicas de bronce de 5,1 cm de lado hasta que se completó la parte superior del mismo. El llenado de cada cubo se hizo en dos capas y debió ser compactado con una lámina de goma con una cantidad de 4 golpes por cada cara del cubo (16 en total), una vez hecho lo anterior se enraso la parte superior de la formaleta y se introdujeron en una cabina de curado a 80% de humedad relativa. Se desmoldaron a las 24 horas de haberse cumplido el ensayo, y se midieron las resistencias a la compresión en un equipo destinado para este fin, a diferentes ratas de tiempo (edades) 1, 3, 7 y 28 días.

3.2.2 Obtención de la nueva materia prima mediante un proceso de hidrolisis vía acida y posterior oxidación básica de la melaza

3.2.2.1 Determinación de las variables criticas de procesos

Para la determinación de las variables criticas de procesos, se realizó una investigación bibliográfica así como también unas entrevistas a los químicos de otras filiales de Sika a nivel mundial en donde han obtenido experiencias con este tipo de tecnologías, con el fin de conocer cuáles serán las condiciones idóneas para llevar a cabo este tipo de reacciones.

3.2.2.2 Mezclado del sustrato más reactivo en presencia de condiciones de temperatura (hidrolisis con un ácido fuerte) y posterior oxidación del intermedio conseguido con una base fuerte

Una vez determinada las variables criticas de procesos, se inició el proceso de síntesis de la nueva materia prima, para lo cual se procedió en primera instancia a diluir la melaza hasta obtener un valor de 50% solidos no volátiles, una vez alcanzado este valor se cargó la cantidad necesaria de melaza diluida a sintetizar en un vaso de precipitado de 600 mL de capacidad y se inició la agitación, se añadió la cantidad necesaria de ácido sulfúrico (H_2SO_4) hasta obtener un pH por debajo de 3 esta reacción fue exotérmica, una vez obtenida esta condición se ajustó la reacción mediante temperatura hasta mantenerse en el rango de 60 a 80°C por

un lapso de 6 horas, posteriormente se oxidó lo obtenido con la adición lenta de NaOH en presencia de la misma temperatura de reacción de 60 a 80 °C, por un lapso de 1 hora adicional.

3.2.2.3 Determinación del pH como criterio para analizar el grado de la reacción

Se tomó una muestra y se transvaso a un vaso de precipitado de 250 mL, se llevó a temperatura ambiente de 25°C, y se procedió a colocar el electrodo del Phmetro, se anotó el valor mostrado en la pantalla del pH metro una vez se estabilizo el valor.

3.2.2.4 Caracterización mediante FTIR de la nueva materia prima desarrollada

Para este inciso se siguió la norma interna de ensayo del laboratorio de investigación y desarrollo de Sika Venezuela, en donde básicamente lo que se hizo de manera general fue colocar la muestra en una celda y de acuerdo con las especificaciones del equipo se establecieron las condiciones para el análisis. Se realizó la corrida del ensayo y se obtuvo un espectro que corresponde a la muestra, se analizaron los picos resultantes de acuerdo a las longitudes de onda, su forma y longitud. Se determinaron a qué grupo funcional pertenecen cada uno de esos picos y se sugirió un compuesto determinado. Este análisis se hizo de la misma manera con la melaza como referencia, con la finalidad de observar que efectivamente ocurrió un cambio en la estructura química de la misma.

3.2.3 Caracterización de la nueva materia prima obtenida y los aditivos fabricados actualmente con lignosulfonatos, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C 494

3.2.3.1 Verificación de propiedades fisicoquímicas: pH, densidad, % Solidos, Sedimentos, °Brix

Siguiendo las normas internas de inspección referidas en las normas Covenin, llevadas a cabo por el laboratorio de control de calidad, se evaluaron cada uno de los siguientes parámetros de calidad de la nueva materia prima obtenida, de acuerdo a como se explicó en el inciso 3.2.1.2 de la presente metodología.

3.2.3.2 Verificación funcional de la nueva materia prima en morteros, con la finalidad de evaluar propiedades funcionales

Siguiendo las normas internas referidas en las normas ASTM, llevadas a cabo por el laboratorio de investigación y desarrollo de Sika Venezuela, se evaluaron cada uno de los siguientes parámetros funcionales

de la nueva materia prima desarrollada y se hizo una comparación directa contra la melaza y el lignosulfonato, tal y como se explicó anteriormente en el inciso 3.2.1.3 de la presente metodología.

3.2.3.3 Evaluación de la prueba de significancia (F), con la finalidad de constatar si los resultados obtenidos con el desarrollo de la nueva materia prima, difieren significativamente con respecto al uso de lignosulfonatos.

Una vez obtenidos los resultados del inciso anterior, se procedió a calcular las variables estadísticas como la media de los resultados y la desviación estándar, únicamente para la evaluación funcional de la nueva materia prima desarrollada y los lignosulfonatos. Posteriormente se calculó la significancia entre ambos métodos utilizando la siguiente ecuación.

$$F = (s_1^2 / s_2^2) \quad (3.2)$$

Fuente: Day & Underwood.(1989).

Dónde:

F: Valor de significancia

S₁: Desviación estándar con respecto al uso de la nueva materia prima

S₂: Desviación estándar con respecto al uso de los lignosulfonatos.

Una vez obtenido el valor de F, se procedió a comparar el valor obtenido mediante la ecuación 3.2, contra el valor arrojado por la figura 3.1. Con la finalidad de demostrar si ambos métodos son completamente diferentes y si existe alguna desviación significativa contra la metodología propuesta en la presente investigación.

TABLA 2.7 Valores F a un nivel de probabilidad de 95%

$n - 1$ para s^2 más pequeñas	3	4	$n - 1$ para s^2 más grandes	5	6	10	20
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.79	8.66	
4	6.59	6.39	6.26	6.16	5.96	5.80	
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.74	4.56	
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.06	3.87	
10	3.71	3.48	3.33	3.22	2.98	2.77	
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.35	2.12	

Figura 3.1 Valores de F a un nivel de probabilidad de 95% de confianza.

Fuente: Day & Underwood.(1989).

3.2.3.4 Clasificación de la nueva Materia prima encontrada dentro de la norma ASTM C 494, para la elaboración de aditivos de concreto

De acuerdo a los resultados obtenidos funcionalmente se procedió a analizar dentro de cual contexto es posible catalogar esta nueva materia prima, con la finalidad de ubicarla dentro de los principales clasificaciones de los principales aditivos de concretos utilizados actualmente en el mercado venezolano. Esta ubicación estará enmarcada dentro de la tabla mostrada actualmente dentro de la Norma ASTM C 494 (Anexo 09).

CARACTERÍSTICAS		NORMA ASTM C 494						
Nombre Genérico		Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D	Tipo E	Tipo F	Tipo G
Incremento de revenimiento, cm. mín.								
Reducción de agua, % mín.		5,0			5,0	5,0	12,0	12,0
Tiempo de Fraguado	Inicio	de -1:00 máx. a +1:30 máx.	de +1:00 mín. a +3:30 máx.	de -1:00 mín. a -3:30 máx.	de +1:00 mín. a +3:30 máx.	de -1:00 mín. a -3:30 máx.	de -1:00 máx. a +1:30 máx.	de +1:00 mín. a +3:30 máx.
	Fin	de -1:00 máx. a +1:30 máx.	+3:30 máx.	-1:00 mín.	+3:30 máx.	-1:00 mín.	de -1:00 máx. a +1:30 máx.	+3:00 máx.
Resistencia a Compresión %, mín. vs. Testigo	1 día						140	125
	3 días	110	90	125	110	125	125	125
	7 días	110	90	100	110	110	115	115
	28 días	110	90	100	110	110	110	110

Figura 3.2 Norma ASTM C 494, para la ubicación de aditivos de concretos de acuerdo a su funcionabilidad. Fuente: Annual Books of ASTM Standards. (2000).

3.2.4 Elaboración de un Batch piloto industrial del proceso de hidrolisis – oxidación de la melaza

3.2.4.1 Inspección de los equipos de producción y estimación de las variables de procesos

Una vez que se realizaron todos los análisis funcionales a nivel de laboratorio, se decidió realizar una prueba a escala piloto en las instalaciones de la línea de fabricación de líquidos de Sika Venezuela. Para esto se hizo una reunión interdepartamental con el área de producción y mantenimiento con el fin de definir y/o establecer que es posible replicar las principales variables de procesos explicadas en el punto 2 para la correcta fabricación de esta nueva materia prima, además de esto se definieron otras variables como tamaño del batch, medidas de seguridad, disponibilidad de materias primas a granel, por carga, entre otras.

3.2.4.2 Realización prueba piloto

Una vez determinada las variables críticas de procesos y acordadas con los departamentos de producción y mantenimiento, se inició el proceso de obtención de la nueva materia prima de acuerdo al tamaño del batch acordado en el punto anterior, para lo cual se procedió en primera instancia a cargar la melaza en el reactor y la cantidad de agua necesaria hasta obtener un valor de 50% solidos no volátiles y se dio inicio a la agitación, se añadió la cantidad necesaria de ácido sulfúrico (H_2SO_4) la cual estuvo contenida en

tambores hasta obtener un pH por debajo de 2, esta reacción fue exotérmica. Una vez obtenido esto, se ajustó la reacción mediante temperatura, para lo cual se encendió la caldera y se abrió la válvula de vapor para permitir el paso del vapor hacia los reactores hasta mantener un rango de temperatura 60 a 80°C por un lapso de 6 horas, posteriormente se oxido lo obtenido con la adición lenta de hidróxido de sodio liquido al 50% (NaOH), el cual se encontraba en tanques de almacenamiento y cuyo transporte es por tuberías, teniendo en cuenta la misma temperatura de reacción comprendida entre 60 a 80 °C por un lapso de 1 hora adicional. Se abrió la válvula de agua de procesos para que circule el agua de enfriamiento por la chaqueta del tanque con el fin de bajar la temperatura del proceso lo más cercano a 40°C, y posteriormente se tomó una muestra para ser analizada en el laboratorio de control de calidad.

3.2.4.3 Generación de alternativas y recomendaciones a nivel del proceso industrial, con respecto al proceso de fabricación del batch piloto

Una vez realizado el batch piloto, se realizó nuevamente una reunión interdepartamental adicionado en donde participaron todos los departamentos asociados a este proyecto (investigación y desarrollo – compras – producción - mantenimiento y gerencia general) con la finalidad de evaluar el éxito del lote a nivel piloto, y la posibilidad de realizar mejoras en el proceso productivo, en cuanto a variables como de factor humano, procesos, metodológicos, entre otras.

3.2.4.4 Comparación de propiedades funcionales de la materia prima obtenida en prueba piloto industrial contra el nivel de Laboratorio

En esta etapa de la metodología, se siguieron los pasos ya mostrados en los incisos 3.2.3.1, 3.2.3.2 y 3.2.2.4 de la presente metodología con la finalidad de validar de que la materia prima a escala piloto tiene las mismas características fisicoquímicas y funcionales conseguidas a nivel de laboratorio, y se establecieron las variables críticas de procesos asociadas al éxito del batch obtenido a escala industrial.

3.2.5 Determinación de los costos asociados a la producción Industrial de la Nueva materia prima

3.2.5.1 Cálculo del beneficio correspondiente a la obtención de la nueva materia prima propuesta contra el uso de lignosulfonatos

Mediante el uso de hojas de cálculo se procedió a realizar los tratamientos matemáticos correspondientes con el fin de calcular el beneficio alcanzado en la obtención de esta nueva materia prima, contra los costos asociados a las importaciones de lignosulfonatos en la organización, para esto se hizo uso

del precio de compra y el costo variable de estas materias primas en el tiempo, con la finalidad verificar que estos procesos a nivel de costos son completamente factibles, puesto a que la relación obtenida significara que los valores obtenidos concernientes a los beneficios obtenidos asociados al costeo de la formulación con respecto a las materias primas están por encima que los gastos asociados al proceso de transformación involucrados en el proceso productivo como lo son los costos de mano de obra y la carga fabril, entre otros.

$$B / C = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{V_i}{(1+i)^n}}{\sum_{i=0}^n \frac{C_i}{(1+i)^n}} \quad (3.3)$$

Fuente: L. Blank,& A. Tarquin. (2006).

Dónde:

B/C: Relación costo/beneficio.

Vi: Valor de la producción (beneficio bruto)

Ci: Egresos (i = 0,1,2,3,4.....n)

i : tasa de descuento.

3.2.5.2 Cálculo del costo variable tanto para la formulación actual de los aditivos de concreto como para la nueva formulación propuesta usando la nueva materia prima

Mediante el uso de hojas de cálculo, y de acuerdo a la ecuación mostrada en el inciso anterior (3.2), se procedió a realizar los tratamientos matemáticos correspondientes para obtener el costo variable de las formulaciones de los aditivos propuestos tanto con la nueva materia prima como con los lignosulfonatos, mediante el uso de los precios de cada materia prima de acuerdo a su ponderación de uso dentro de la formulación.

3.2.5.3 Análisis de las alternativas propuestas

Posteriormente se procedió a seleccionar entre las alternativas propuestas, la opción que ofrece mayores beneficios para la empresa, mediante la comparación de los indicadores, con la finalidad de tomar una decisión de la factibilidad del proceso.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los aspectos correspondientes al análisis de cada uno de los resultados obtenidos en el desarrollo de cada objetivo, así como las explicaciones sistemáticas y cuantitativas de cada fenómeno presentado en cada uno de los ensayos y experiencias realizadas.

4.1 Analizar las propiedades fisicoquímicas de la melaza y otros Lignosulfonatos en mezclas de concreto

4.1.1 Toma de muestras de la melaza y los lignosulfonatos disponibles en los almacenes de Sika Venezuela

Para el cumplimiento de este inciso se siguió a cabalidad la normativa descrita en la norma Covenin 356 "Aditivos químicos utilizados en el concreto; especificaciones" (Anexo 01), en donde se realizó un muestreo tanto de la melaza como de los lignosulfonatos disponibles en los almacenes de Sika Venezuela con el fin de analizar sus propiedades fisicoquímicas tal y como se describió en el inciso 3.2.1.1 de la metodología explicada en el marco metodológico (capítulo III). Se anexan fotografías de ambas materias primas con sus respectivos lotes.



Figura 4.1: Estados físicos del lignosulfonato (izquierda) y melaza (derecha)

4.1.2 Verificación de propiedades fisicoquímicas: pH, densidad, % Solidos, Sedimentos, °Brix

Siguiendo la metodología explicada en el inciso 3.2.1.2 del capítulo III marco metodológico, con base en las diferentes normas tanto Covenin como métodos internos de ensayos de Sika Venezuela, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.1 Propiedades fisicoquímicas de la Melaza y los lignosulfonatos.

Nombre de la Materia prima	Aspecto	Densidad ($\rho \pm 0,0002$)Kg/L	% Solidos (%S $\pm 0,01$)	°Brix (°Brix ± 1)	% Sedimentos (% Sed ± 1)	pH (pH $\pm 0,01$)
Melaza	Líquido espeso Oscuro	1,3941	76,45	78	4	4,16
Lignosulfonato diluido al 40% (w/w)	Líquido obscuro	1,1945	40,45	45	0	8,1

Temperatura=23±1 °C

%Humedad relativa= 40±1%

Al realizar la comparación fisicoquímica de ambas materias primas se concluyó que las variables de mayor relevancia a analizar en este inciso de este objetivo son la cantidad de °brix, y el porcentaje de sedimentos que cada materia prima contiene. Es importante acotar que al momento de realizar las evaluaciones fisicoquímicas del lignosulfonato, el mismo tuvo que ser diluido en agua al 40% en peso, ya que esta es la práctica que los analistas del laboratorio de control de calidad de Sika Venezuela realizan a lo largo de la aprobación de esta materia prima para ser incorporada en el proceso productivo.

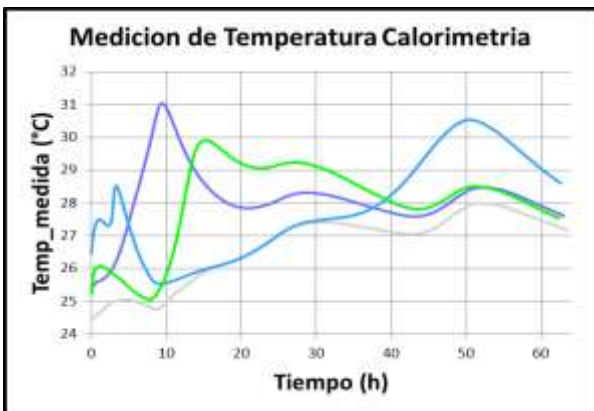
En el caso de la melaza, se evidenció que esta materia prima está constituida por una gran cantidad de azúcares debido a su alto porcentaje de °brix (78%) y su característica ácida (ph $\approx 4,16$). Además podemos acotar que la mayoría de estos azúcares están constituidos principalmente por una alta cantidad de sacarosa, y una serie de otros azúcares en menor grado como fructosa, rafinosa entre otras (Olbrich, 1963). La cantidad de azúcares contenidos en el lignosulfonato (45%), es debido a que esta materia prima es un subproducto del método de sulfito para la fabricación de papel a partir de la pasta de madera, por lo cual está completamente constituida de lignina cuya composición está formada por la extracción irreversible del agua de los azúcares de estos compuestos vegetales y leñosos, creando compuestos aromáticos (Sjostrom, 1993).

Otro tema a destacar en esta primera comparación de propiedades fisicoquímicas de ambas materias primas radica en el porcentaje de sedimentos insolubles (4%), en donde la melaza por ser un subproducto de la industria azucarera es vendida directamente a Sika Venezuela sin ningún tratamiento fisicoquímico, esto ocasiona que dentro de la matriz de esta materia prima existan una serie de sedimentos insolubles los cuales en su mayoría están constituidos por material inorgánico propio del proceso productivo de la elaboración del azúcar (el máximo permisible de sedimentos por parte del Sika Venezuela es de 7%). Por otra parte los lignosulfonatos por ser una materia prima industrializada la cual sigue una serie de procesos químicos y

físicos, la misma no contienen restos insolubles, por lo cual arroja valores de 0% durante la estimación de estos ensayos.

4.1.3 Verificación funcional de la melaza y los lignosulfonatos en morteros, con la finalidad de evaluar propiedades funcionales

Siguiendo la metodología explicada en el inciso 3.2.1.3 del capítulo III marco metodológico, con base en las diferentes normas tanto Covenin como métodos internos de ensayos de Sika Venezuela, se obtuvieron los siguientes resultados, expresados en la tabla 4.2:



Nombre de la muestra	Referencia Amb	Sin Aditivo	Melaza (40% w/w) 0.5%	Ligno (40% w/w) 0.5 %
Max Tiempo Hidratacion (h)		8,33	2,87	15,05
Min Tiempo Hidratacion (h)		2,16	2,29	8,96
Max Temp. (°C)		31,04	30,54	29,22
Max Temp. Tiempo (h)		9,41	50,45	15,22
Calor Acumulativo @ 3h (J/g)		11,65	36,02	20,65
Calor Acumulativo @ 8h (J/g)		90,86	63,1	42,26
Calor Acumulativo @ 24h (J/g)		243,1	61,3	194,89
Calor Acumulativo @ 48h (J/g)		303,23	152,82	317,7
Calor Acumulativo @ 72h (J/g)		0	0	0
Tiempo @ 50J/g(h)		4,49	2,37	4,12
Tiempo @ 100J/g(h)		6,13	4,3	9,07

Figura 4.2 Determinación del fraguado en morteros de la Melaza y el lignosulfonato por calorimetría diferencial.

Tabla 4.2 Resultados funcionales de la melaza y lignosulfonatos en morteros

Evaluación Alternativa al Lignosulfonato Borresperse Ca 45				
Pruebas en morteros 25/01/2016 (Melaza y Linosulfonatos)				
Melaza diluida al 40% w/w	%PC	Mortero Patron sin aditivo	Melaza diluida al 40% w/w	Ligno diluido al 40% w/w
Ligno diluido al 40% w/w		0,00%	0,50%	0,00%
Aire Teórico (At ±0,1) %		0,00%	0,00%	0,50%
R.a/c		1,5	1,5	1,5
		0,75	0,69	0,70
COMPONENTES				
Cemento Holcim Tipo I (w ± 1)	gramos	750	750	750
Agua (w ± 1)		560	520	525
Arena Fina (w ± 1)		2250	2250	2250
Melaza diluida al 40% w/w		0,00	3,75	0,00
Ligno diluido al 40% w/w		0,00	0,00	3,75
ANALISIS FISICO-QUIMICO EVALUADOS POR LCC & ID				
Aditivo		N/A	Melaza diluida al 40% w/w	Ligno diluido al 40% w/w
Densidad (p± 0,002)	kg/lts	0	1,19	1,19
Sólidos (S±0,01)	%	0	40,53	40,45
CARACTERISTICA MEDIDAS				
Apariencia		COHESIVA	COHESIVA	COHESIVA
Aire Atrapado Covenin 347 (At ± 0,1)	%	2,1	2,1	1,8
Relacion a/c Real		0,75	0,69	0,70
% Reduccion de Agua (R h20 ± 0,01)	%	N/A	7,14	6,25
Temperatura Ambiente (T ± 1)	°C	24	25	25
Humedad Relativa (H ± 1)	%	55	62	62
Asentamiento 0 min (20±1) cm	cm	20	20	19
Fraguado Inicial (23 ± 1 °C) Covenin 352	hrs.	2,16	30,85	9,45
Fraguado Final (23± 1 ° C) Covenin 352		9,41	50,45	15,22
Norma Covenin 356/ ASTM C 494				
Reduccion de Agua		N/A	Tipo A-D	Tipo A-D
Rcc (fc ± 1) kgf/cm2 Covenin 484				
1 Días		82	0	61
3 Dias		135	159	169
7 Dias		183	246	202
28 Dias		236	300	279

Es de gran relevancia indicar que en toda evaluación funcional de morteros, los analistas de investigación y desarrollo de Sika Venezuela aconsejaron llevar las materias primas a un mismo porcentaje de sólidos totales, el cual fue el resultado de diluir cada materia prima en agua hasta obtener el valor deseado (40 % sólidos valor recomendado), esto se debe a que la gran mayoría de los aditivos tipo A-D de acuerdo a la norma ASTM C 494 comercializados en Sika Venezuela están elaborados a este valor de porcentaje de sólidos, adicional a que para evaluar ambas materias primas funcionalmente es necesario compararlas a la misma concentración, con el fin de evitar alteraciones en los ensayos por diversidad de concentraciones entre una u otra.

Al hacer el análisis de los resultados obtenidos en esta sección de las evaluaciones podemos notar que la melaza, tiene un muy buen poder reductor de agua (7,14 %) con respecto a los lignosulfonatos (6,25%) para lograr un asentamiento en común de (20±1) cm de flujo en el mortero en la mesa de caída a 5 golpes, sin embargo al observar el tiempo de fraguado final o endurecimiento del mortero (es en este punto del proceso, en que los morteros logran la máxima temperatura en la reacción exotérmica, y empiezan a generar valores de resistencias a la compresión lo cual se traduce en endurecimiento del mortero), se pudo observar ver que la melaza alcanzo un valor de 50,45 horas en comparación al lignosulfonato que obtuvo un valor de 15,22 horas, y estos dos morteros a su vez alcanzaron un retardo en esta propiedad con respecto al mortero patrón sin aditivo el cual alcanzo un fraguado final de 9,41 horas, tal y como lo muestra la figura 4.2.

Los valores de fraguados arriba mencionados tanto para la melaza y el lignosulfonato con respecto al aditivo patrón, concuerdan perfectamente con los resultados obtenidos para los valores de resistencias a la compresión reportados en la figura 4.3, en donde se evidencio´ que la melaza al primer día de evaluación alcanzo´ valores de 0 kgf/cm², a diferencia de los lignosulfonatos que alcanzo un valor de 61 kgf/cm² y por último el mortero patrón sin aditivo que alcanzo un valor de 82 kgf/cm², siendo el valor más alto para este periodo de 24 horas.



Figura 4.3 Resistencias a la compresión desarrolladas por la melaza y el lignosulfonato en las evaluaciones funcionales.

La diferencia tan notable en los valores de resistencias a la compresión entre la melaza, los lignosulfonatos y el aditivo patrón a periodos tempranos (1 y 3 días), es producto de la gran cantidad de azúcares reductores que contiene la melaza, las cuales impactan positivamente las partículas de cemento recubriéndolas coloidalmente de una manera más eficiente que los lignosulfonatos, pero con la gran desventaja que estos mismos azúcares retardan el tiempo de fraguado del mortero, y esto básicamente se debe a que “los azúcares contenidos en la melaza reaccionan con el aluminio y el calcio presentes en el cemento, formando complejos insolubles que interfieren en el proceso de endurecimiento ocasionando una disminución a su vez de la cantidad de aluminio y calcio que puede reaccionar con el agua” (Yildirim y Altun. 2012).

Ahora bien al observar las resistencias finales (7 y 28 días) de los morteros, se evidenció que la melaza alcanza valores muy por encima de los lignosulfonatos y el mortero patrón sin aditivo, lo cual es un comportamiento muy común para este tipo de materias primas, sin embargo los investigadores aun no tienen muy claro porque ocurre este fenómeno, muchos de ellos afirman que puede deberse a un equilibrio químico que se da entre los azúcares y las partículas de cemento en donde ambos se complementan y se mejora el tiempo de endurecimiento del cemento, lo cual se ve evidenciado a tardíos periodos (por encima de los 7 días de endurecimiento) (Sarrouh et al. 2005).

La importancia de los lignosulfonatos en este tipo de ensayos es vital, puesto a que aun y cuando contienen azúcares provenientes de las celulosas de los árboles y demás vegetaciones estos no retardan significativamente el fraguado del mortero y/o concreto permitiendo desarrollar altas resistencias mecánicas a periodos tempranos (1 y 3 días) además de reducir gran cantidad de agua dentro de la mezcla del concreto, y por consiguiente reducir costes de mano de obra con respecto al rápido avance en obras civiles, a diferencia de lo obtenido con la melaza ya que como se evidenció en los resultados obtenidos esta materia prima alcanzó valores de resistencias a la compresión a los 3 días de haberse efectuado la mezcla del concreto y/o mortero impactando negativamente el avance de una obra por tiempos de espera en el endurecimiento del concreto.

4.2 Obtención de la nueva materia prima mediante un proceso de hidrolisis vía ácida y posterior oxidación básica de la melaza

4.2.1 Determinación de las variables críticas de procesos

De acuerdo a diversas investigaciones bibliográficas y entrevistas realizadas a diferentes especialistas de otras filiales de Sika a nivel mundial que han tratado con este tipo de tecnología, se llegó a la conclusión que las variables más importantes y que deben estar presentes en un proceso de modificación de la sacarosa

presente en la melaza, y responsable del gran retardo del fraguado del concreto y/o morteros, son los siguientes:

- pH del proceso.
- Temperatura
- Tiempos de mezclado.
- Conocimiento de las hojas de seguridad de las materias primas y toxicologías de las mismas.

Una vez garantizadas estas variables de procesos y los equipos necesarios en el laboratorio de investigación y desarrollo de Sika Venezuela, se procedió a realizar los respectivos ensayos de laboratorios.

4.2.2 Mezclado del sustrato más reactivo en presencia de condiciones de temperatura (Hidrolisis con un ácido fuerte) y posterior oxidación del intermedio conseguido con una base fuerte

En este inciso se siguió la metodología explicada en el punto 3.2.2.2, del capítulo III del marco metodológico, para la elaboración de los ensayos a nivel de laboratorio con el fin de obtener la nueva materia prima a partir de la modificación de la melaza.

En la primera etapa del proceso lo que se realizó fue un proceso de hidrolisis en presencia de un ácido fuerte como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), condiciones de temperatura y un tiempo de mezclado de 6 horas, con la finalidad de romper unos de los enlaces covalentes de la sacarosa contenida de la melaza y formar dos especies diferentes llamadas azúcares reductores como lo son la fructosa y la glucosa, tal y como lo indica la figura 2,6 Hidrolisis de la sacarosa vía ácido fuerte.

Una vez dividida la molécula de sacarosa contenida en la melaza, se realizó un proceso de oxidación en presencia de una base fuerte como el hidróxido de sodio (NaOH), con la finalidad de oxidar la molécula de glucosa, sin embargo "la glucosa en solución acuosa se encuentra en su forma cíclica que es muy estable y por lo tanto, no reacciona. Por esta razón, es necesario calentar la muestra para que el anillo se abra dejando expuesto el aldehído dando lugar a una reacción de oxidación" (Routh *et al.* 1990), tal y como se observa en la figura 2,7, del marco teórico de la presente tesis.



Figura 4.4 Proceso de elaboración de la alternativa a los lignosulfonatos a partir de la melaza

La presencia de un medio alcalino aportado por una base fuerte (NaOH) es la clave para la oxidación y esto se debe a que "en solución acuosa el NaOH se ioniza liberando Na^+ y OH^- al medio el cual se alcaliniza permitiendo la oxidación de la glucosa; en esta oxidación, el carbono del grupo aldehído se convierte en un ácido carboxílico por la pérdida de hidrógenos y la ganancia de oxígeno, obteniéndose de esta forma el ácido gluconico" (Routh *et al.* 1990), tal y como se muestra en la figura 2,8 del capítulo II de la presente tesis.

Una manera de constatar que la reacción se haya completado en esta fase, corresponde a la medición del pH (el cual debe tener un valor mayor a 9) una vez se haya completado la adición total del NaOH, donde el tiempo total establecido es de 1 hora a una temperatura cercana a los 60°C , esto demuestra que la reacción de oxidación ha sido completa, y debe culminar el proceso de oxidación.

4.2.3 Determinación del pH como criterio para analizar el grado de la reacción

Se siguió la metodología descrita en el marco metodológico para esta fase del proceso, en donde se evidenció que el valor conseguido de pH fue de (9.63 ± 0.01) unidades, lo cual demuestra que la reacción de oxidación fue completa además de una conversión completa de la molécula de glucosa a ácido gluconico, tal y como se explicó en el inciso anterior.



Figura 4.5 Medición del pH para constatar el fin de la reacción de oxidación de la glucosa

4.2.4 Caracterización mediante FTIR de la nueva materia prima desarrollada

Siguiendo la metodología explicada en el capítulo III sobre la operatividad del equipo, se logró obtener las diferentes curvas correspondientes a la constitución química tanto para la melaza, lignosulfonatos, como

de la nueva materia prima desarrollada a partir de la melaza, los resultados son los indicados de acuerdo a la figura 4.6.

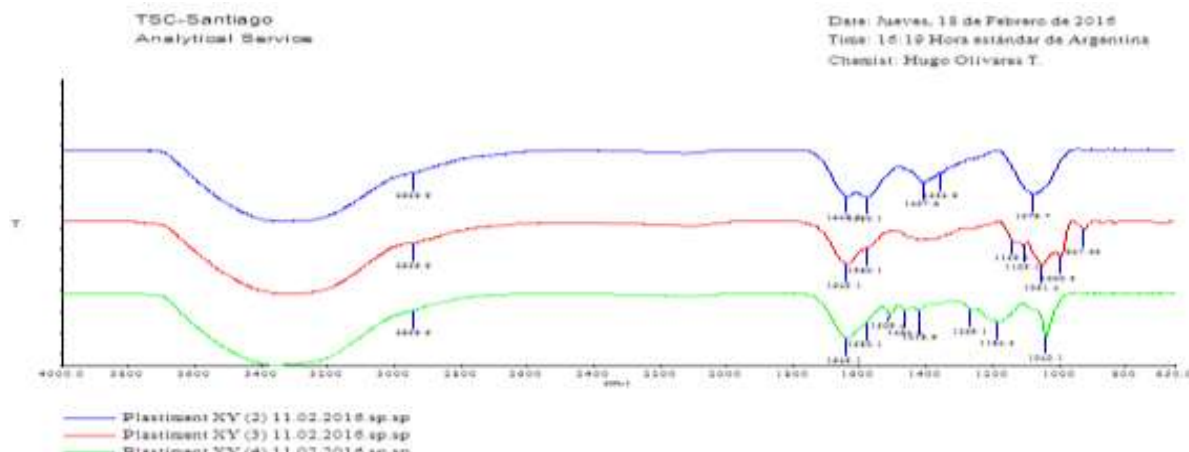


Figura 4.6 Espectros IR de la nueva molécula (azul), melaza (rojo), ligno (verde)

De acuerdo a la figura 4.6, en el caso de los lignosulfonatos (IR color verde), se pudo evidenciar la existencia de picos alrededor del campo 1050 cm^{-1} , los cuales son picos asociados a enlaces covalentes C-O, los cuales son característicos en moléculas de compuestos polisacáridos, además a esto se aprecian señales características en los alrededores de los campos 1180 cm^{-1} asociadas a enlaces del tipo S=O, del grupo funcional R-SO₃- los cuales pertenecen a los sultanatos.

Al aislar los espectros IR tanto de la nueva molécula como de la melaza se apreció que debido al proceso de hidrolisis-oxidación sufrido por esta materia prima, la nueva materia prima desarrollada sufrió un cambio en su constitución molecular, puesto a que en el espectro de la melaza se evidenció (Ver figura 4.7 abajo) las bandas típicas de los azúcares en el intervalo $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ los cuales son propios de los enlaces C-O. Las bandas O-H se encuentran solapadas por las moléculas de agua presentes en la formulación, y estas se evidencian en el campo $3300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. En este tipo de espectros la banda que se utiliza para medir el progreso de la reacción la cual indica una inversión de la molécula de sacarosa presente en la melaza, es la banda cuyos valores están aproximadamente en 996 cm^{-1} , los mismos correspondiente a los enlaces glucosídicos de la sacarosa, y esta banda se apreció perfectamente en la gráfica de la figura 4,7 abajo correspondiente al espectro IR de la Melaza.

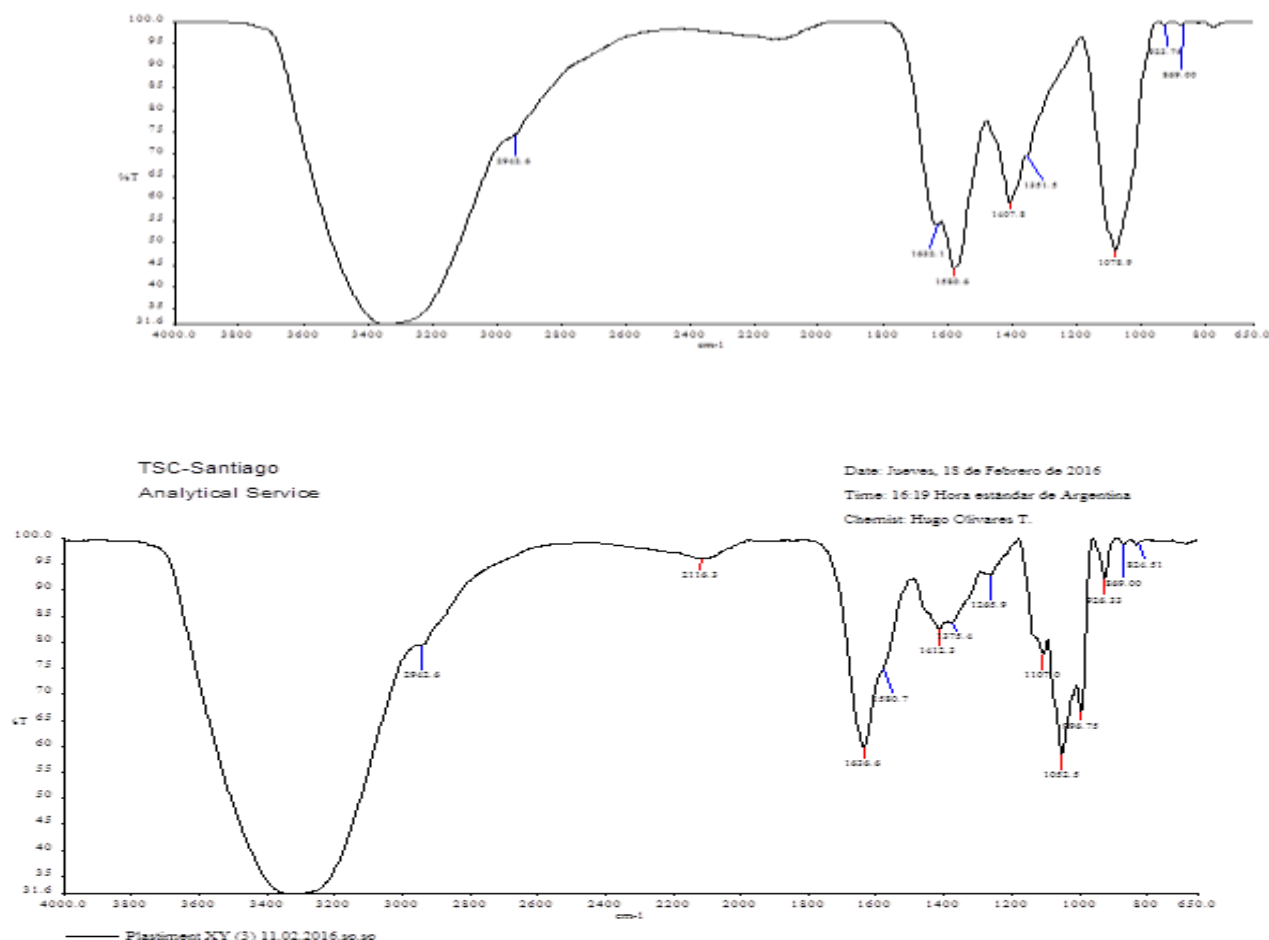


Figura 4.7 Espectros IR de la nueva molécula (arriba), Melaza (abajo)

Ahora bien en el caso del espectro IR de la nueva molécula (grafica de arriba de la figura 4.7) este pico no es visible en ese campo del espectro, evidenciando una inversión total de la molécula de la sacarosa lo cual se traduce en que el proceso realizado fue exitoso en cuanto al cambio de la constitución molecular inicial propio de la melaza, adicional a que también aparecen otros bandas alrededor de los 1580 cm^{-1} , los cuales indican la presencia de iones carboxilatos, cuya representación aparece en la figura 4.8.

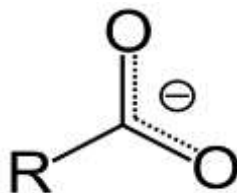


Figura 4.8 Iones carboxilatos presentes en la banda 1580 cm^{-1} , de la nueva molécula desarrollada a partir de la melaza

4.3 Caracterización de la nueva materia prima obtenida y los aditivos fabricados actualmente con lignosulfonatos, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C 494

4.3.1 Verificación de propiedades fisicoquímicas: pH, densidad, % Solidos, Sedimentos, °Brix

Siguiendo los lineamientos del marco metodológico en el capítulo III, se realizaron todas las verificaciones fisicoquímicas de la nueva materia prima alternativa al lignosulfonato con respecto a la melaza, con la finalidad de identificar las nuevas características que posee, cabe destacar que se siguieron los mismos pasos y consideraciones mostradas en el objetivo 1.

Tabla 4.3 Propiedades fisicoquímicas de la melaza y la nueva materia prima desarrollada.

Nombre de la materia prima	Aspecto	Densidad ($\rho \pm 0,0002$)Kg/L	% Solidos (%S $\pm 0,01$)	°Brix (°Brix ± 1)	% Sedimentos (% Sed ± 1)	pH (pH $\pm 0,01$)
Melaza	Liquido espeso Obscuro	1,3941	76,45	78	4	4,16
Nueva materia prima alternativa al ligno	Liquido obscuro	1,2754	47,01	51	0	9,63

Temperatura=25 $\pm$ 1 °C

%Humedad relativa= 46 $\pm$ 1%

Como se pudo observar en la tabla 4.3, se evidenció un cambio en la constitución fisicoquímica de la nueva materia prima desarrollada a partir de la melaza como alternativa a los lignosulfonatos con respecto a la misma melaza, entre los parámetros más importante analizados, se encontró que el cambio en la densidad, % sólidos y °brix básicamente se deben en gran medida al proceso de dilución sufrido por la melaza, producto de la cantidad de agua presente en el proceso de hidrolisis – oxidación explicado en el objetivo 2, ya que sin la existencia de este medio acuoso el proceso de hidrolización de la sacarosa no se hubiese podido llevar a cabo en presencia del ácido fuerte (H₂SO₄). En el caso muy especial de los °brix, podemos mencionar que aun y cuando continúan la existencia de azúcares en el medio acuoso se demostró que la sacarosa fue transformada a fructosa y glucosa, producto del proceso arriba explicado.

Otra modificación importante sufrida por esta nueva materia prima correspondió al % de sedimentos insolubles reportados por la melaza en el objetivo 1 el cual fue de 4%, arrojando valores en este caso de 0% en el análisis de la nueva materia prima. Esta modificación aunque es muy positiva puesto a que se traduce en la obtención de una materia prima más limpia no se tiene precisado porque ocurre esta transformación, de acuerdo con experiencias de otros investigadores de otras filiales mencionaron, que quizás esto sea éxito de

las condiciones de altas temperaturas, acidez y basicidad a lo cual se sometió la melaza en el proceso de hidrolisis-oxidación, ocasionando un aumento de la solubilidad de estos insolubles dentro de la matriz de la nueva materia prima desarrollada, lo cual tendrá la ventaja de que no generará desechos que se depositaran continuamente en los tanques de almacenamientos de procesos y por consiguiente reducirán costos de limpieza y mantenimiento de estos tanques, tal y como ocurre con los tanques de melaza en las instalaciones de Sika Venezuela.

En el caso de la modificación del pH sufrido por la nueva materia prima desarrollada el cual arrojó 9,63 unidades de pH, fue producto del proceso de oxidación realizada con una base fuerte (NaOH) y fue además la razón principal de la modificación del pH de ácido a básico.

4.3.2 Verificación funcional de la Nueva materia prima en morteros, con la finalidad de evaluar propiedades funcionales:

De igual manera a como se realizó en el objetivo 1 y siguiendo toda la metodología planteada en los incisos correspondientes al capítulo III del marco metodológico, se procedió a hacer las evaluaciones funcionales tanto de la melaza pura, la nueva materia prima desarrollada a partir de la melaza, como del lignosulfonato en sí.

Tabla 4.4 Resultados funcionales de la melaza, lignosulfonato y nueva materia prima en morteros

Evaluacion Alternativa al Lignosulfonato Borresperse Ca 45					
25/02/2016					
		Mortero Patron sin aditivo	Melaza diluida al 40%	Ligno al 40%	Nueva Mp al 40%
Melaza diluida al 40%	%PC	0,00%	0,50%	0,00%	0,00%
Ligno al 40%		0,00%	0,00%	0,50%	0,00%
Nueva Mp al 40%		0,00%	0,00%	0,00%	0,50%
Aire Teórico (At ±0,1) %		1,5	1,5	1,5	1,5
R.a/c		0,75	0,69	0,70	0,70
COMPONENTES					
Cemento Holcim Tipo I (w ± 1)	gramos	750	750	750	750
Agua (w ± 1)		560	520	525	525
Arena Fina (w ± 1)		2250	2250	2250	2250
Melaza diluida al 40%		0,00	3,75	0,00	0,00
Ligno al 40%		0,00	0,00	3,75	0,00
Nueva Mp al 40%		0,00	0,00	0,00	3,75
ANALISIS FISICO-QUIMICO EVALUADOS POR LCC & ID					
Aditivo		N/A	Melaza diluida al 40%	Ligno al 40%	Nueva Mp al 40%
Densidad (p± 0,002)	kg/lts	0	1,19	1,19	1,18
Sólidos (S±0,01)	%	0	40,53	40,45	40,56
CARACTERISTICA MEDIDAS					
Apariencia		COHESIVA	COHESIVA	COHESIVA	COHESIVA
Aire Atrapado Covenin 347 (At ± 0,1)	%	2,1	2,1	1,8	1,9
Relacion a/c Real		0,75	0,69	0,70	0,70
% Reduccion de Agua (R h20 ± 0,01)	%	N/A	7,14	6,25	6,25
Temperatura Ambiente (T ± 1)	°C	24	25	25	25
Humedad Relativa (H ± 1)	%	55	62	62	60
Asentamiento 0 min (20±1) cm	cm	20	20	19	20
Fraguado Inicial (23 ± 1 °C) Covenin 352	hrs.	2,16	30,85	9,45	7,70
Fraguado Final (23± 1 °C) Covenin 352		9,41	50,45	15,22	17,48
Norma Covenin 356/ ASTM C 494					
Reduccion de Agua		N/A	Tipo A-D	Tipo A-D	Tipo A-D
Rcc (fc ± 1) Kg/cm2 Covenin 484					
1 Días		82	0	61	51
3 Dias		135	159	169	158
7 Dias		183	246	202	220
28 Dias		236	300	279	290

		Referencia Ambiente	Sin Aditivo	Melaza (40% w/w) 0,5%	Nueva Mp (40% w/w) 0,5 %	Ligno (40% w/w) 0,5 %
Nombre de la muestra						
Max Tiempo Hidratacion	(h)		8,33	2,87	15,05	13,21
Min Tiempo Hidratacion	(h)		2,16	2,29	7,15	8,96
Max Temp.	(°C)		31,04	30,54	29,22	29,92
Max Temp. Tiempo	(h)		9,41	50,45	27,48	15,22
Calor Acumulativo @	3h (J/g)		11,65	36,02	20,65	12,89
Calor Acumulativo @	8h (J/g)		90,86	63,1	42,26	18,47
Calor Acumulativo @	24h (J/g)		243,1	61,3	194,89	176,45
Calor Acumulativo @	48h (J/g)		303,23	152,82	317,7	279,73
Calor Acumulativo @	72h (J/g)		0	0	0	0
Tiempo@	50l/g(h)		4,49	2,37	4,12	10,4
Tiempo@	100l/g(h)		6,13	4,3	9,07	12,67

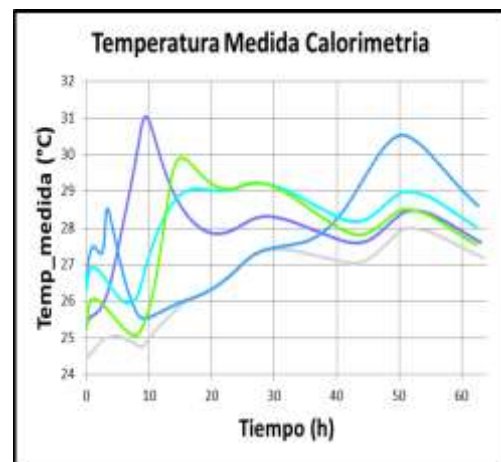


Figura 4.9 Determinación del fraguado en morteros de la melaza, lignosulfonato y nueva materia prima por calorimetría diferencial

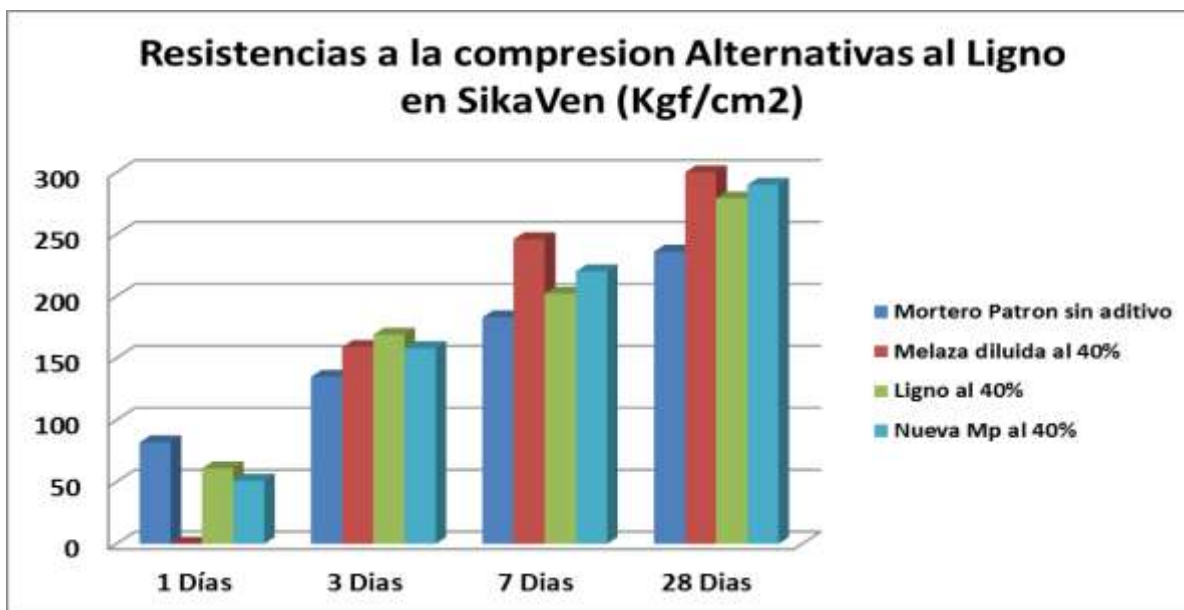


Figura 4.10 Resistencias a la compresión desarrolladas por la melaza, el lignosulfonato y la nueva materia prima en las evaluaciones funcionales.

De acuerdo a los valores reportados en la tabla 4.4, se observó claramente que la nueva materia prima desarrollada tuvo un desempeño muy similar al mostrado por el lignosulfonato, esto se evidenció claramente en los evaluaciones de reducción de agua y asentamiento logrados en los morteros, en el cual la nueva materia prima arrojó un valor idéntico al lignosulfonato en cuanto al porcentaje de reducción de agua real con respecto al mortero patrón sin aditivo (6,25%), adicionalmente en el factor asentamiento la nueva materia

prima si evidenció un comportamiento ligeramente superior al ligno, puesto a que el valor arrojado fue de 20 cm en la mesa de caída a 5 golpes, a diferencia del lignosulfonato que arrojó un valor de 19 cm. Esto se explica, puesto a que la nueva materia prima por venir directamente de una modificación química hecha a la melaza en donde se cambió la configuración química estable de la sacarosa, la cual fue modificada a glucosa y fructosa trajo como consecuencia que estos azúcares tengan un mayor poder plastificante y dispersor de las partículas de cemento que los mismos lignosulfonatos, tal y como se explicó en el objetivo 1.

Pero quizás las propiedades más importantes y relevantes de este análisis se pudo observar en las figuras 4.9 y 4.10, puesto a que en la primera se evidenció una disminución bastante sustancial del tiempo de fraguado final de la nueva materia prima desarrollada a partir de la melaza, puesto a que la misma paso de tener un fraguado final de 50,45 horas (melaza pura) a 17,48 horas de acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de calorimetría diferencial, como ya hemos comentado este parámetro es de gran significancia, puesto a que es en el fraguado final en donde todo concreto y/o mortero empiezan a endurecer significativamente desarrollando valores de resistencias a la compresión, los cuales son de gran importancia para los avances de las obras de ingeniería civil.

Realizando el análisis de la figura 4.10, se pudo evidenciar que la nueva materia prima alternativa a los lignosulfonatos y que fue obtenida a partir de la melaza, sostuvo una modificación bastante importante en cuanto al desarrollo de resistencias a la compresión se refiere, puesto a que al cabo de 1 día reportó valores de resistencias a la compresión (51 kgf/cm^2) tal y como lo hacen los lignosulfonatos (61 kgf/cm^2), lo cual era una propiedad que la melaza por sí sola no lograba debido al gran retardo del fraguado final, además se apreció que a periodos ya avanzados de 28 días esta nueva materia prima pudo superar a los lignosulfonatos en cuanto a la ganancia de resistencias se refiere ya que desarrolló valores de 290 kgf/cm^2 , a diferencia del lignosulfonato que arrojó valores de 279 kgf/cm^2 , para la misma lapso de tiempo.

Tal y como se explicó en el objetivo 1, la melaza por tener un retardo significativo en el desarrollo de resistencias a periodos tempranos, la misma mostro un equilibrio químico en cuanto al desarrollo de resistencias a periodos más tardíos se refiere (28 días), es decir, hay una compensación de las resistencias finales a expensas del no desarrollo de resistencias iniciales por el retardo del endurecimiento mostrado, y esta ventaja es la que quizás la nueva materia prima a partir de la melaza conserva a diferencia de los lignosulfonatos, por lo que se pudo concluir que la modificación de melaza mediante el proceso de hidrólisis-oxidación es un proceso exitoso que permite el desarrollo de resistencias iniciales (1 día) las cuales son muy similares a los lignosulfonatos, pero ligeramente mayores a resistencias tardías (28 días) con respecto a los lignosulfonatos.

4.3.3 Evaluación de la prueba de significancia (F), con la finalidad de constatar si los resultados obtenidos con el desarrollo de la nueva materia prima, difieren significativamente con respecto al uso de lignosulfonatos.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación funcional de los morteros en la tabla 4.4, y haciendo uso de los cálculos estadísticos se procedió a calcular las variables necesarias para obtener los valores de significancia tal a lo expresado en el capítulo III del marco metodológico. Cabe destacar que de acuerdo a lo obtenido y discutido en el punto 4.3.2, se pudo concluir que el parámetro de mayor significancia dentro de toda la investigación son los valores de resistencias a la compresión a 24 horas desarrollados por la nueva materia prima y su diferenciación contra los mismos valores alcanzados por el lignosulfonato, ya que como se mencionó anteriormente, es este parámetro el que permite que las obras de construcción tengan un gran avance rápido de las edificaciones civiles reduciendo pérdidas de tiempo y costos adicionales por temas de desencofrado de las estructuras, es por esto que la prueba de significancia se realizó en el análisis de esta variable.

Nueva materia prima desarrollada al 40% w/w		Ligno al 40% w/w	
Ensayos	Resistencias a la compresion 24 Horas (fc±1) Kgf/cm2	Ensayos	Resistencias a la compresion 24 Horas (fc±1) Kgf/cm2
1	49	1	65
2	53	2	58
3	51	3	60
4	52	4	59
5	50	5	63

Tabla 4.5 Valores de resistencias a la compresión reportados a 24 horas para la nueva materia prima desarrollada y el ligno al 40% w/w.

Muestra	Media (x)	Desviacion Standard (s)	Prueba de significancia (F)
Nueva Mp Desarrollada al 40% (w/w)	51	1,58	3,39212466
Ligno al 40% (w/w)	61	2,91	

Tabla 4.6 Prueba de significancia entre ambos métodos para la elaboración de aditivos de concreto tipo A-D.

TABLA 2.7 Valores F a un nivel de probabilidad de 95%						
$n - 1$ para s^2 más pequeñas	3	4	$n - 1$ 5	para s^2 más grandes 6	10	20
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.79	8.66
4	6.59	6.39	6.26	6.16	5.96	5.80
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.74	4.56
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.06	3.87
10	3.71	3.48	3.33	3.22	2.98	2.77
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.35	2.12

Figura 4.11 Valor teórico de significancia (F), obtenido a un nivel de probabilidad de 95%. Fuente: Day & Underwood.(1989).

Con la finalidad de obtener si los valores conseguidos en las resistencias a la compresión a 24 horas por ambos métodos (usando lignosulfonatos y la nueva materia prima desarrollada a partir de la melaza), son significativamente diferentes se procedió a realizar una prueba de significancia con una probabilidad de confianza del 95%, esto con la finalidad que fuera “posible obtener dos valores diferentes utilizando dos métodos, sencillamente por la influencia de fluctuaciones del azar, pero también es posible que alguno de los métodos o incluso ambos estén sujeto a un error determinado”. (Day & Underwood. 1989).

Básicamente este ensayo lo que reflejó es que “si el valor de F en la tabla es menor que el valor de F calculado, las dos desviaciones estándar son significativamente diferentes, de otra forma no lo son. La prueba F puede utilizarse para determinar la validez de la prueba de confianza, pero por si misma esta prueba F puede ser de interés para determinar si dos procedimientos analíticos nos dan una precisión diferente que sea significativa” (Day & Underwood. 1989).

Para el caso de la presente investigación, se demostró que el valor de F calculado (3,39, reportado en la tabla 4.6) es menor que el valor reportado por la figura 4.10 (6.39), para la cantidad de ensayos realizados para el parámetro resistencia a la compresión a 24 horas. Por otra parte se pudo evidenciar que los valores de resistencia a la compresión conseguidos a 24 horas para el aditivo hecho a base de los lignosulfonatos mostro una desviación mucho mayor (2.91) que la mostrada por la nueva materia prima (1.58), deduciéndose que la nueva materia prima guarda una mejor correlación con respecto a los resultados obtenidos para estos ensayos y por consiguiente quedo demostrado que el nuevo método propuesto es significativamente más homogéneo estadísticamente que lo que se venía realizando hasta ahora en la organización Sika Venezuela.

4.3.4 Clasificación de la nueva Materia prima encontrada dentro de la norma ASTM C 494, para la elaboración de aditivos de concreto

De acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación funcional de los morteros en la tabla 4.4, y haciendo uso de la figura 3.2 “Norma ASTM C 494, para la ubicación de aditivos de concretos de acuerdo a su funcionabilidad” mostrada en el capítulo III del marco metodológico, se procedió a clasificar la nueva materia prima de acuerdo a las características allí mostradas.

Tabla 4.7 Caracterización de la nueva materia prima dentro con respecto a la norma ASTM C 494 “Aditivos de concretos de acuerdo a su funcionabilidad”

ASTM C 494 "Aditivos tipo A-D reductores de agua y retardantes"							
Característica	% Reduccion de agua (> 5%)	Fraguado inicial (1 - 3,5) horas	Fraguado Final (< 3,5) horas	Resistencias a la compresion (kgf/cm ²)			
				1 día (> 0)	3 días (> 110)	7 días (> 110)	28 días (> 110)
Mortero sin aditivo	N/A	2,16	9,41	82	136	183	238
Mortero con Ligno	6,25	9,45	15,22	61	169	202	279
Mortero con nueva Mp	6,25	7,7	17,48	51	158	220	290
Mortero con melaza	7,14	30,85	50,45	0	159	248	300

Al analizar los resultados obtenidos e incorporarlos en la tabla de categorización de los aditivos de concretos de acuerdo a la norma ASTM C 494 (tabla 4.7), se evidenció que tanto la materia prima nueva desarrollada a partir de la melaza como los lignosulfonatos se pueden categorizar como aditivos de tipo A-D de acuerdo a esta norma, aun y cuando ambos aditivos no cumplan con los parámetros de fraguado inicial y final con respecto a un aditivo patrón. Sin embargo muchos expertos sugieren que las características más importantes para la categorización de los aditivos de concretos obedecen a los factores de resistencias a la compresión y el porcentaje de reducción de agua, pues son estas dos características las que marcan de una manera más exacta las etapas de endurecimiento y desempeño de un aditivo, ya que en el caso de los fraguados todavía existen divergencias de opiniones sobre los valores de fraguados iniciales y finales categorizados en la presente norma (Hermida, 2012).

Es importante recalcar, que para la correcta categorización de un aditivo de acuerdo a esta norma, hay que hacer varios ensayos del aditivo en estudio a diferentes dosis con respecto al porcentaje de cemento que participe en ese mortero, (las dosis pueden variar del 0,1 al 1% con respecto al peso del cemento), y de acuerdo a las diferencias de dosificaciones estos aditivos impactan de diferentes maneras dentro de la mezcla pudiéndose comportarse en algunos casos como solo reductores de agua (tipo A) o retardadores de fraguado (tipo B). Para el caso de esta tesis se mantuvo fijo el porcentaje de adición de los aditivos para todos los ensayos el cual fue de 0,5% del peso del cemento los cuales fueron fijados en la elaboración de los morteros,

puesto a que el objeto de estudio en este caso es demostrar la factibilidad de obtener un sustituto a los lignosulfonatos a partir del uso de una materia prima local como la melaza haciendo uso de diversos métodos de reacciones químicas.

4.4 Elaboración de un Batch piloto a escala industrial del proceso de hidrolisis – oxidación de la melaza.

4.4.1 Inspección de los equipos de producción y estimación de las variables de procesos

Para el cumplimiento de este objetivo, se realizó una reunión con el objetivo de analizar y definir las variables concernientes en la fabricación del lote piloto a escala industrial de la nueva materia prima desarrollada a partir de la melaza. En la mencionada reunión en la que participaron activamente los departamentos de producción, mantenimiento, laboratorios de control de calidad e investigación y desarrollo, compras, gerencia general, se acordó que el tamaño propuesto del batch piloto iba a ser de 5000 Litros, el cual se fabricaría en el tanque de procesos número 4 de 10000 litros de capacidad. Esta se decisión se basó en el entendido de que por ser la primera vez que se iba a realizar este tipo de procesos (hidrolisis-oxidación) en las instalaciones de Sika Venezuela, era más seguro realizar el batch piloto a la mitad de la capacidad del tanque por cuestiones de seguridad industrial, ya que por ser reacciones en las cuales se involucran altas temperaturas y reacciones exotérmicas pudiesen ocurrir fenómenos de evaporaciones súbitas, los cuales traerían como consecuencia aumento sustancial del volumen del batch y derrame del producto.

Por otra parte también se realizó un mapeo del diagrama de procesos a seguir para la realización de este proceso el cual se detalla en la siguiente figura 4.12.

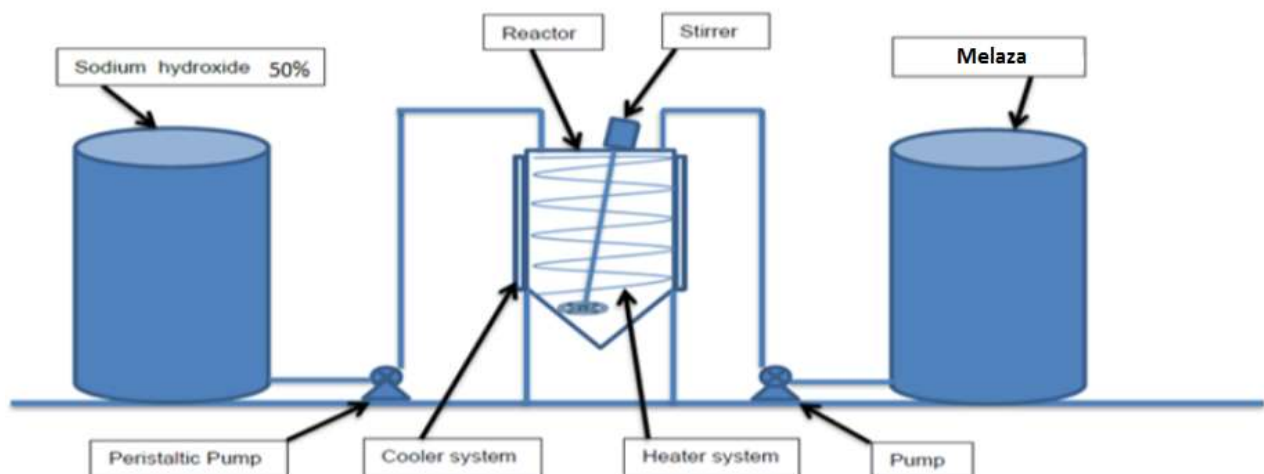


Figura 4.12 Diagrama de procesos seguido para la elaboración del batch piloto de la nueva materia prima.

En las instalaciones de Sika Venezuela, tanto la melaza como la soda caustica al 50% se reciben a granel en la zona de tanques de almacenamiento que tiene la mencionada empresa, las otras materias primas necesarias en el proceso productivo se compran en tambores metálicos como el caso del ácido sulfúrico necesario para realizar el proceso de hidrolisis. Los tanques de procesos son de acero al carbono, y están equipados con sistemas de agitación, calentamiento con vapor y enfriamiento con agua natural, además cuentan con termopares los cuales miden la temperatura interna del tanque. Otro factor adicional es que todas las materias primas a granel dan ingreso al sistema mediante válvulas neumáticas las cuales dependiendo de la acción indicada por los operadores abren o cierran permitiendo el paso o la interrupción de los fluidos como el caso de la soda caustica al 50%, melaza y agua de procesos.



Figuras 4.13 Fotografías del área de procesos de aditivos liquido de Sika Venezuela.

4.4.2 Realización del lote piloto

El lote piloto fue realizado el 15 de abril del 2016, para esta actividad se siguió la metodología expresada en el capítulo III del marco metodológico, haciendo la salvedad que el tamaño del batch realizado fue de 5000 litros por todas las condiciones de seguridad arriba expuestas. Cabe destacar que todo el proceso de fabricación fue de aproximadamente 8 horas, por lo que se deduce que la fabricación de esta materia prima corresponde a un turno efectivo de trabajo.

Todo el proceso fue seguido tal y como estaba descrito y no se obtuvieron contratiempos ni ninguna eventualidad.

4.4.3 Generación de alternativas y recomendaciones a nivel del proceso industrial, con respecto a la fabricación del batch piloto

Con respecto al proceso de fabricación del lote piloto, se pudo considerar que fue un éxito puesto a que todo el proceso se siguió de acuerdo a lo esperado en el proceso de fabricación y no hubo ninguna anomalía ni contratiempo en cuanto al tema humano, equipos o de seguridad ambiental.

Una vez realizada esta actividad, se realizó una reunión, con los mismas personas y/o departamentos involucradas directamente en este proyecto; con la finalidad de compartir las experiencias que se presentaron en este nuevo proceso de fabricación, además de dar sugerencias y algunas recomendaciones que puedan tener un impacto positivo en la mejora continua de este nuevo procesos productivo. Las más destacadas fueron las siguientes:

- En un futuro cercano, buscar la posibilidad de transportar el ácido sulfúrico a nivel de tuberías y el almacenamiento sea en tanques a granel, con el fin de mejorar la salud y seguridad de los trabajadores, puesto a que este proceso se realiza actualmente en tambores.
- Con el fin de aumentar la productividad y reducir los tiempos de fabricación se recomienda que el proceso de transferencia de calor llevado a cabo con el fin de bajar la temperatura del proceso de 60°C a 45°C se realice con agua helada y no con agua natural, puesto a que la empresa actualmente es lo que dispone para realizar este proceso.
- Comprar una torre de enfriamiento que permite la disponibilidad en las líneas de agua helada para realizar choques térmicos más efectivos en las líneas de aditivos de concreto de Sika Venezuela.
- En próximos estudios verificar si el tiempo de procesos de hidrolisis de la melaza tiene que ser 6 horas, o se puede evidenciar que el proceso de hidrolisis puede ser reducido a un tiempo más corto (tentativamente 4 horas).
- Realizar la simulación de un derrame con el fin de verificar que la nueva materia prima desarrollada no afecta la carga bacteriana de la planta de tratamiento de la empresa, ya que todo vertido o derrame accidental en esta línea de fabricación va directamente por el sistema de tanquillas a la mencionada planta de tratamiento.

4.4.4 Comparación de propiedades funcionales de la materia prima obtenida en prueba piloto industrial contra el nivel de Laboratorio

Al igual que como se hizo en los objetivos anteriores se siguió la normativa contemplada en la norma Covenin 356 "Aditivos químicos utilizados en el concreto; especificaciones" con el fin de evaluar las características fisicoquímicas de la nueva materia prima obtenida a partir de la melaza en la fabricación del lote piloto y comparar sus resultados contra la misma muestra obtenida a nivel laboratorio en el objetivo número 2.

Tabla 4.8 Propiedades fisicoquímicas de la nueva materia prima desarrollada a partir de la melaza a nivel laboratorio y a nivel piloto industrial.

Nombre de la Materia prima	Aspecto	Densidad ($\rho \pm 0,0002$)Kg/L	% Solidos (%S $\pm 0,01$)	°Brix (°Brix ± 1)	% Sedimentos (% Sed ± 1)	pH (pH $\pm 0,01$)
Nueva materia prima alternativa al ligno, muestra lote piloto industrial.	Liquido oscuro	1,2863	48,59	53	0	10,01
Nueva materia prima alternativa al ligno, muestra laboratorio	Liquido oscuro	1,2754	47,01	51	0	9,63

Temperatura=24 $\pm$ 1 °C

%Humedad relativa= 51 $\pm$ 1%

Como se observa en la tabla 4.8, las características físicas y químicas de la muestra obtenida a nivel industrial fueron similares con respecto a los valores obtenidos con la muestra a nivel laboratorio en cuanto a los parámetros de calidad se refiere, adicionalmente se pudo observar que la muestra obtenida a nivel industrial tiene un proceso de oxidación un poco más marcado, puesto a que el pH alcanzado durante el proceso productivo está por encima de las 10 unidades de pH, lo cual es bastante significativo puesto a que como se mencionó en el objetivo 2, esta parámetro químico es determinante en la transformación completa de las moléculas de glucosa, lo cual hace que el retardo de fraguado en el concreto sea disminuido propiciando además mejores propiedades plastificantes y reductoras de agua en la matriz del mortero y/o concreto.

Así como se evaluaron las características fisicoquímicas también se evaluaron las características funcionales tal y como aparece en la tabla 4.9, con el fin de comparar que el batch realizado a nivel industrial tiene las mismas propiedades funcionales que la muestra desarrollada a nivel laboratorio, se siguió la misma metodología mostrada en los objetivos anteriores.

Tabla 4.9 Evaluación funcional de la nueva materia prima lote industrial contra el lote a nivel laboratorio.

Comparacion funcional del Lote industrial alternativa al Ligno Vs Muestra Laboratorio				
25/04/2016				
		Mortero Patron sin aditivo	Nueva Mp al 40% Laboratorio	Nueva Mp al 40% lote Industrial
Nueva Mp al 40% Laboratorio		0,00%	0,50%	0,00%
Nueva Mp al 40% lote Industrial	%PC	0,00%	0,00%	0,50%
Aire Teórico (At ±0,1) %		1,5	1,5	1,5
R.a/c		0,75	0,69	0,69
COMPONENTES				
Cemento Holcim Tipo I (w ± 1)		750	750	750
Agua (w ± 1)		560	520	515
Arena Fina (w ± 1)	gramos	2250	2250	2250
Nueva Mp al 40% Laboratorio		0,00	3,75	0,00
Nueva Mp al 40% lote Industrial		0,00	0,00	3,75
ANALISIS FISICO-QUIMICO EVALUADOS POR LCC & ID				
Aditivo		N/A	Nueva Mp al 40% Laboratorio	Nueva Mp al 40% lote Industrial
Densidad ($\rho \pm 0,002$)	kg/lts	0	1,19	1,19
Sólidos ($S \pm 0,01$)	%	0	40,15	40,26
CARACTERISTICA MEDIDAS				
Apariencia		COHESIVA	COHESIVA	COHESIVA
Aire Atrapado Covenin 347 (At ± 0,1)	%	2,3	2	2,1
Relacion a/c Real		0,75	0,69	0,69
% Reduccion de Agua (R h20 ± 0,01)	%	N/A	7,14	8,04
Temperatura Ambiente (T ± 1)	°C	26	24	26
Humedad Relativa (H ± 1)	%	54	58	65
Asentamiento 0 min (20±1) cm	cm	20	19	21
Fraguado Inicial (23 ± 1 °C) Covenin 352		3,66	5,39	6,83
Fraguado Final (23± 1 °C) Covenin 352	hrs.	12,01	15,01	15,55
Norma Covenin 356/ ASTM C 494				
Reduccion de Agua		N/A	Tipo A-D	Tipo A-D
Rcc (fc ± 1) Kg/cm2 Covenin 484				
1 Días		91	74	82
3 Días		141	165	178
7 Días		199	215	221
28 Días		241	287	298

El comportamiento funcional de la muestra obtenida a nivel industrial en el lote piloto se comportó de manera muy similar a la muestra desarrollada a nivel de laboratorio en cuanto a los parámetros de reducción de agua, fraguados y asentamientos. Una de las características funcionales que destacó en estas evaluaciones fue que las resistencias a la compresión desarrolladas por la muestra realizada a nivel industrial en ensayos de morteros fueron ligeramente superiores que las desarrolladas a nivel laboratorio, tal y como se observó en las figuras 4.14 y 4.15.

Sample Name		Reference	Altern. Ligno Lab	Mortero Patron s/ Aditivo	Altern. Ligno Planta 160418821
Max Hydration Time (h)			16,5	9,88	16,08
Min Hydration Time (h)			5,39	3,66	6,83
Max Temp. (°C)			30,93	32,04	31,14
Max Temp. Time (h)			15,01	12,01	15,55
Cumulative Heat @ 3,00h (J/g)			5,49	6,03	10,53
Cumulative Heat @ 8,00h (J/g)			17,94	31,69	24,58
Cumulative Heat @ 24h (J/g)			174,14	225,24	189,13
Cumulative Heat @ 48h (J/g)			267,55	329,38	314,25
Cumulative Heat @ 72,00h (J/g)			0	0	0
Time @ 50J/g(h)			8,92	7,43	8,09
Time @ 100,00J/g(h)			11,09	9,14	10,88

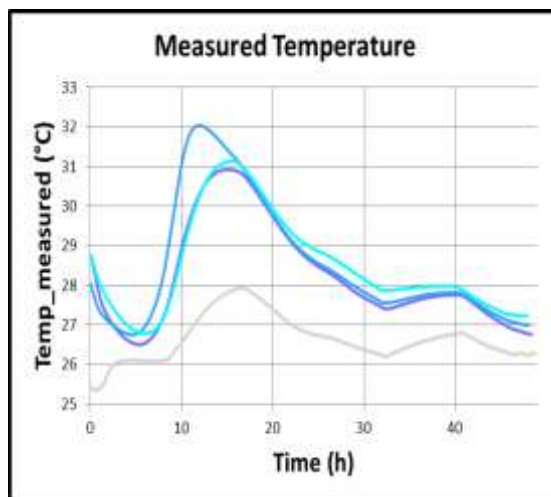


Figura 4.14 Determinación del fraguado en morteros de la nueva materia prima Lote Industrial 160418821 y muestra a escala laboratorio.

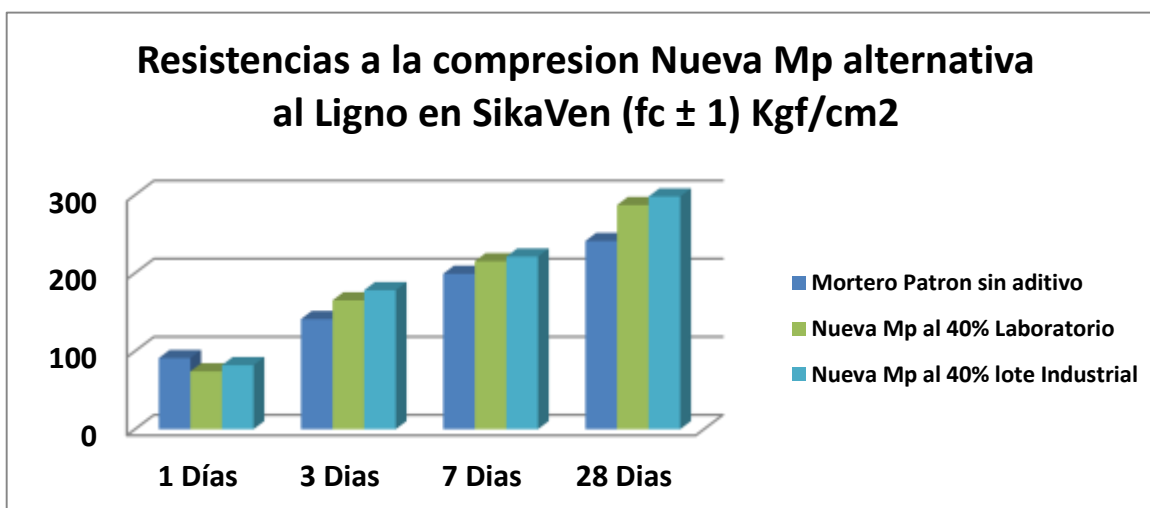


Figura 4.15 Resistencias a la compresión desarrolladas por la nueva materia prima lote industrial y muestra a nivel laboratorio en las evaluaciones funcionales.

Esto se debe básicamente a que el proceso de oxidación de la glucosa fue mucho más marcado tal y como se explicó en los párrafos anteriores, esto se pudo evidenciar en los valores de pH reportados los cuales estuvieron ligeramente por encima de las 10 unidades. Esto repercutió positivamente en los parámetros de reducción de agua, puesto a que al haber menos presencia de líquido en la matriz del mortero ocasiona que baje la relación agua/cemento, trayendo como consecuencia un incremento de los valores de resistencias desarrollados a edades tempranas.

Adicionalmente también se realizó una comparación en espectroscopia infrarroja de la muestra obtenida a nivel industrial contra la muestra desarrollada a nivel laboratorio con el fin de verificar que no hubo

cambios en las constituciones químicas y por consiguiente se formaron las mismas especies, el cual es el fin de este estudio. Ver figura 4.16

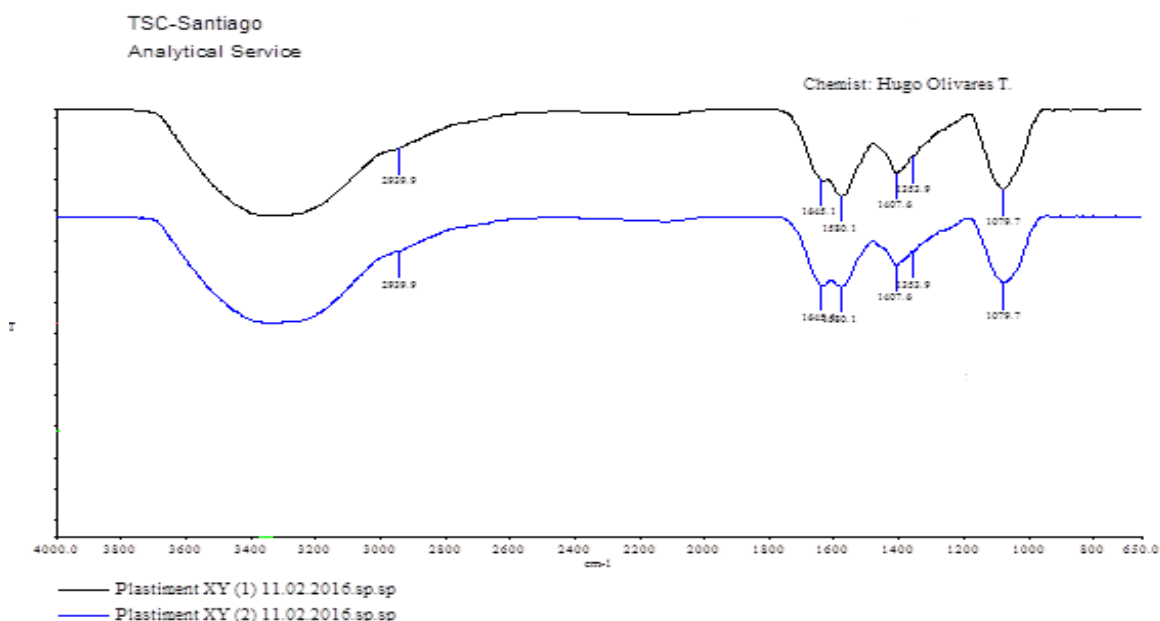


Figura 4.16 Espectros IR de la nueva molécula, lote piloto industrial (negro), muestra laboratorio (azul)

Al analizar los espectros IR de ambas moléculas se evidenció que ambos espectros son huellas digitales uno del otro, por lo que se pudo afirmar que los procesos de hidrólisis y oxidación de la melaza realizados a nivel industrial son similares a los procesos llevados a cabo a nivel laboratorio, además demostrando que no se forman o se descomponen especies adicionales a las ya analizadas en el objetivo número 2.

4.5 Determinación de los costos asociados a la producción Industrial de la Nueva materia prima

4.5.1 Cálculo del beneficio correspondiente a la obtención de la nueva materia prima propuesta contra el uso de lignosulfonatos

En este objetivo se contó con la ayuda del departamento de administración y finanzas de la organización Sika Venezuela, con la finalidad de validar cuales son los costos directos e indirectos que intervienen en la fabricación de este nuevo proceso y así proceder a calcular las relaciones costo beneficios relacionadas al desarrollo de esta nueva materia prima y comparar los valores obtenidos contra la compra directa de lignosulfonatos importados en moneda local, tal y como lo muestra la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Análisis de la relación costo beneficio del proceso sobre la obtención de la nueva materia prima obtenida a partir de la melaza

Descripcion	Presentacion (granel) kg/l	Costo Formulación (Bs/Kg)	Costos directos e indirectos				Total Costo directos e indirectos (Bs/kg)	Total Costo Materia prima (Bs/kg)	Relacion Beneficio/Costo (Costo Formulación/Costos directos e indirectos)
			Mano de Obra Directo (Bs/kg)	Carga Fabril (Bs/kg)	Total Costo de Producción directos (Bs/kg)	Gastos Ajenos (Bs/kg)			
Nueva materia prima	1,27	102	14	48	62	-	62	164	2

Al hacer el análisis de la data obtenida acerca de los costos asociados a la obtención de la nueva materia prima, se apreció que la relación costo beneficio del proceso arrojó un valor de 2 unidades, lo cual es indicativo "que estos procesos a nivel de costos son completamente factibles, puesto a que esta relación significa que los valores obtenidos concernientes a los beneficios obtenidos asociados al costeo de la formulación con respecto a las materias primas están por encima que los gastos asociados al proceso de transformación involucrados en el proceso productivo como lo son los costos de mano de obra y la carga fabril, entre otros" (Blank & Tarquin, 2006).

Cabe destacar que por representar esto un proceso interno de la empresa en donde la materia prima resultante será componente a su vez de otros procesos productivos como la fabricación de aditivos de concretos, no se contemplaron gastos ajenos a la producción como marketing, gastos de empaques, y otros asociados, los cuales si son contemplados en los costeos de productos terminados.

Adicionalmente cuando hacemos la comparación de lo que representa el costo neto asociado a la obtención de esta nueva materia prima contra lo que representan los costos de importación del lignosulfonato (en base a cotizaciones con términos internacionales FOB, lo que representa costo y flete hasta Puerto Cabello, estado Carabobo), se evidenció una reducción de costos bastante significativa (63,91%), tal y como lo expresa la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Comparación de costos del Borresperse Ca45 (Ligno) contra la nueva materia prima, puestos en los almacenes de Sika Venezuela

Descripcion	Costo (US/kg)	% Reduccion de costos
Nueva materia prima	0,25	63,91
Borresperse Ca 45 (Ligno Ca)	0,7	
Tasa de cambio Dicom	650 VEF/US\$	

Esta reducción de costos es muy ventajosa para la empresa, puesto a que al tener ya homologada esta nueva materia prima como sustituta de los lignosulfonatos la empresa puede utilizar estas divisas en la compra de otras materias primas necesarias para otros procesos productivos, además de que disminuiría la

dependencia de las importaciones y se aseguraría la cadena de suministros en la línea de aditivos de concreto de la organización.

4.5.2 Cálculo del costo variable tanto para la formulación actual de los aditivos de concreto como para la nueva formulación propuesta usando la nueva materia prima

De igual manera a como se analizó la variable costo beneficio, en cuanto a la obtención de la nueva materia prima contra la compra de los lignosulfonatos importados, se procedió de igual manera a realizar los cálculos pero ya involucrando la materia prima obtenida en las formulaciones que involucran a los aditivos de concreto, siendo el más emblemático el Plastiment 500 (aditivo tipo D según la norma ASTM C 494).

Para este análisis igualmente se contó con la ayuda del departamento de administración y finanzas de Sika Venezuela, con la finalidad de obtener todos los valores asociados a los costos directos e indirectos involucrados en los procesos productivos de la línea de aditivos líquidos de la mencionada empresa.

Tabla 4.12 Análisis de la relación costo beneficio concernientes a la fabricación del Plastiment 500, con diferentes materias primas

Código del Artículo	Descripción	Presentación (granel) kg/l	Costo Formulación (Bs/Kg)	Costos directos e indirectos					Total Costo producto terminado (Bs/kg)	Relación Beneficio/Costo (Costo Formulación/Costos directos e indirectos)
				Mano de Obra Directo (Bs/kg)	Carga Fabril (Bs/kg)	Total Costo de Producción directos (Bs/kg)	Gastos Ajenos (Bs/kg)	Total Costo directos e indirectos (Bs/kg)		
102370	Plastiment 500 VE, 1,18 Kg/L (Ligno)	1,18	262	28	48	76	60	136	398	1,92
102370	Plastiment 500 VE, 1,18 Kg/L (Nva Mp)	1,18	248	28	48	76	60	136	385	1,82

Al analizar las relaciones costos beneficios de ambos procesos productivos reportados en la tabla 4., se evidenció que los valores para los dos casos son mayores a 1, por lo que significa según la literatura (Blank & Tarquin, 2006), que ambos procesos son netamente factibles y no representan ninguna pérdida para la empresa, más sin embargo se pudo apreciar que ambos valores son muy similares (1,92 para el Plastiment 500 con lignosulfonatos y 1,82 para el Plastiment 500 hecho con la nueva materia prima), siendo el valor del Plastiment 500 hecho con lignosulfonato ligeramente superior.

Esto se debe a que el lignosulfonato por ser una materia prima sólida tiene un costo en base seca, por lo que en la formulación lleva una menor cantidad en comparación a la formulación que lleva la nueva materia prima desarrollada, puesto a que esta última fue obtenida en sistema acuoso a unas concentraciones de 47% sólidos en base seca. Ahora bien esto no sería desventajoso, puesto a que la ganancia radica en la fabricación de esta nueva materia prima con materias primas locales las cuales son pagaderas en moneda

local evitando así la importación de materias primas extranjeras, adicional a que por estar en un sistema acuoso puede ser transportada directamente por tuberías incrementando la productividad de la línea de aditivos de la empresa, ya que los lignosulfonatos vienen en presentación de sacos de 25 kilogramos los cuales al momento de hacer el producto final involucran un gran esfuerzo por parte de los operarios en vaciar estos sacos a los tanques mezcladores, adicional al tiempo involucrado en esta operación que aumenta los tiempos de fabricación comprometiendo la productividad.

4.5.3 Análisis de las alternativas propuestas

Al evaluar todos los indicadores y razones expuestas en los incisos anteriores de la discusión de resultados, podemos indicar que la nueva materia prima tiene una factibilidad bastante aceptable a nivel técnico y de costos, por lo que se puede concluir que la misma representa una excelente opción y una alternativa a la procura actual de materias primas importadas como el caso de los lignosulfonatos.

Adicionalmente podemos mencionar que la nueva materia prima también cumple con todos los estándares de calidad propuestos, estabilidad y funcionabilidad necesarios para la fabricación de aditivos de concreto, lo cual permitirá que este segmento de mercado esté vigente en la organización Sika Venezuela, y no pierda presencia en el mercado venezolano ante la carencia de divisas para la importación de materias primas importadas.

CAPÍTULO V

5.1 CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados y en función de los resultados obtenidos en el desarrollo del trabajo, se muestra a continuación las conclusiones y recomendaciones con respecto al desarrollo de una alternativa a los lignosulfonatos, a partir de la hidrólisis – oxidación de la melaza en la empresa Sika Venezuela.

1. En las evaluaciones funcionales en morteros, la melaza posee un mejor poder reductor de agua (7.14 %) que los lignosulfonatos (6.25%) con respecto a un mortero patrón sin aditivo, sin embargo el fraguado inicial de la melaza es mucho mayor (30,85 horas) a diferencia del lignosulfonato (9.45 horas), con respecto al mortero patrón sin aditivo (2,16 horas).
2. La melaza por tener un retardo mayor en el fraguado del mortero no arroja valores de resistencias a la compresión a 1 día, a diferencia de los lignosulfonatos los cuales arrojaron valores de 61 kgf/cm², con respecto al mortero patrón sin aditivo 82 kgf/cm².
3. El retardo de fraguado de los aditivos a base de melaza son un problema puesto a que impactan negativamente el avance de una obra por tiempos de espera en el endurecimiento del concreto, esto se debe a los azúcares contenidos en esta materia prima los cuales reaccionan con el aluminio y el calcio presentes en el cemento, formando complejos insolubles que interfieren en el proceso de endurecimiento, a diferencias de los lignosulfonatos cuyos azúcares provenientes de la lignina no retardan el fraguado.
4. La obtención de un pH por encima de 9 unidades al finalizar el proceso de obtención de la nueva materia prima, es el indicativo de que la reacción de hidrólisis-oxidación fue completa, esto se evidenció en el pH alcanzado por la muestra realizada en el laboratorio, en donde el valor alcanzado fue de 9,63 unidades.
5. En los espectros infrarrojos se evidenció que la melaza sufrió una transformación en la constitución molecular después de haber sido sometida al proceso de hidrólisis – oxidación, en donde la sacarosa sufrió una inversión en su enlace glucosídico, el cual se aprecia en la banda 996 cm⁻¹ para la melaza, pero no se aprecia en el espectro de la nueva molécula indicando que la reacción fue completa, adicionalmente a la formación de nuevas especies correspondientes a iones carboxilatos en la banda 1580 cm⁻¹.

6. Los espectros infrarrojos de los lignosulfonatos son muy diferentes al de la melaza puesto a que muestran complejos polisacáridos y presencias de sultanatos en el campo 1180 cm^{-1} .
7. En las evaluaciones funcionales en morteros, la nueva materia prima posee un poder reductor de agua (6,25 %) similar a los lignosulfonatos (6.25%) con respecto a un mortero patrón sin aditivo, adicionalmente el fraguado inicial de la nueva materia prima mejoro considerablemente (7,70 horas), con respecto al valor inicial de la melaza (30,85 horas), esto producto de la transformación de los azucares por el proceso de hidrolisis-oxidación.
8. La nueva materia prima en las evaluaciones funcionales arrojo valores de resistencias a la compresión de 51 kgf/cm^2 , mientras que el lignosulfonato arrojo valores de 61 kgf/cm^2 con respecto al mortero patrón sin aditivo 82 kgf/cm^2 , a diferencia de la melaza que no aportaba valores de resistencias a la compresión a edades tempranas por el retardo de fraguado del mortero, esto es positivo puesto a que permite reducir tiempos de desencofrado, avance en obra y puesta en servicio de las estructuras tal y como lo hacen los lignosulfonatos.
9. La prueba de significancia al 95% de probabilidad, reportó que no hay diferencias significativas ni errores determinados en el parámetro de resistencias a la compresión a 24 horas para la fabricación de aditivos con la nueva materia prima desarrollada, en comparación con los lignosulfonatos. Además también reflejó que la desviación estándar de la alternativa desarrollada es más baja (1,58), que la conseguida para los lignosulfonatos (2,91).
10. De acuerdo a la norma ASTM C 494, la nueva materia prima obtenida es posible catalogarla como aditivo tipo A-D “ aditivos reductores de agua y retardadores de fraguado”.
11. En las comparaciones fisicoquímicas de la materia prima realizada a nivel industrial contra la muestra realizada a nivel laboratorio, se evidencia que los resultados fueron muy similares con la única diferencia notable que el pH obtenido por la muestra industrial estuvo por encima de 10 unidades de pH, demostrando que el proceso de hidrolisis-oxidación del batch industrial fue más completo que el realizado a nivel laboratorio.
12. En las comparaciones funcionales de morteros, se observó que el comportamiento de la muestra industrial fue muy similar a la muestra obtenida a nivel laboratorio, demostrando que la reacción de hidrolisis-oxidación de la melaza, fue exitosa.
13. Al realizar los ensayos de espectroscopia infrarroja de la muestra obtenida a nivel industrial contra la muestra obtenida a nivel laboratorio, se evidencio que ambos espectros guardan completa similitud,

demostrando que no se formaron o desaparecieron nuevas especies indicando además que es posible realizar el proceso de hidrolisis-oxidación a nivel industrial sin ningún problema.

- 14.** Al analizar la relación beneficio-costos sobre el proceso de obtención de la nueva materia prima a partir de la melaza, la misma arrojó un valor de 1,65 indicando que el proceso es factible a nivel de costos y no representa ninguna pérdida para la empresa.
- 15.** La obtención de la nueva materia prima representa una reducción de costos del 63,91% con respecto a la procura de lignosulfonatos puestos en la planta de Sika Venezuela.
- 16.** La relación costo beneficio concerniente al uso de la nueva materia prima en la manufactura de aditivos de concreto representa un valor de 1,82 con respecto al uso de lignosulfonatos que representa un valor de 1,92; por lo que se deduce que el uso de la misma no representa ninguna pérdida para la empresa sino más bien un beneficio, puesto a que permite reducir la dependencia de materias primas importadas en nuestros procesos productivos.

5.2 RECOMENDACIONES

Toda investigación que se desarrolla en una empresa debe ser sometida a evaluaciones con respecto al impacto que pueda generar la inclusión del mismo como parte de un nuevo proceso que se quiere implementar. Para el caso del desarrollo de la alternativa a los lignosulfonatos, a partir del proceso de hidrolisis-oxidación de la melaza, se recomienda lo siguiente:

1. Se aconseja, realizar un diseño estadístico experimental riguroso con otras variables como reducción de agua, fraguados; que permitan analizar el impacto de del proceso de hidrolisis oxidación en el comportamiento funcional del mortero y/o concreto.
2. Se sugiere, con el fin de aumentar la productividad y reducir los tiempos de fabricación de la línea de aditivos, verificar si el tiempo de procesos de hidrolisis de la melaza tiene que ser 6 horas, o pueda ser reducido a un tiempo más corto (tentativamente 4 horas). Acompañar igualmente esta sugerencia de un desarrollo estadístico experimental.
3. Se recomienda, realizar un estudio en donde se pueda caracterizar la nueva materia prima desarrollada a diferentes dosificaciones con respecto al porcentaje de cemento con que se elaboran los morteros, con la finalidad de estudiar todas las variables de asentamiento, reducción de agua, fraguados, resistencias a la compresión y entender aún más su comportamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1). Annual Books of ASTM Standards. (2000). Norma ASTM C 494 "Aditivos químicos para concreto". Editorial Staff.
- (2). Association of American Feed Control Officials (AAFCO). (2010). Non pet food guide. University Purdue. Page 18.
- (3). Blank, L. y Tarquin, A. (2006). Ingeniería económica. Editorial McGrawHill, México, 6ta Edición.
- (4). Briat J. y Fontaine C. (2005). Agente de Molturación para cementos. *Oficina española de patentes y marcas*, Numero de Publicación 2143018, Madrid, España.
- (5). Comisión venezolana de normas industriales. COVENIN 356:1994. " Aditivos químicos para concreto". Fondonorma, Caracas.
- (6). Comisión venezolana de normas industriales. COVENIN 1315:1979. "Determinación de pH". Fondonorma, Caracas.
- (7). Comisión venezolana de normas industriales. COVENIN 762:1995. "Bebidas gaseosas métodos de ensayos". Fondonorma, Caracas.
- (8). Comisión venezolana de normas industriales. COVENIN 347:1979. "Determinación del contenido de aire ocluido en mezclas de concreto y morteros". Fondonorma, Caracas.
- (9). Comisión venezolana de normas industriales. COVENIN 484:2007. "Determinación de la resistencia a la compresión de morteros en probetas cubicas". Fondonorma, Caracas.
- (10). Day R. y Underwood A. (1989). Química analítica cuantitativa. *Prentice-Hall Hispanoamericana*. Ciudad de Mexico, Mexico.
- (11). Godoy, R. (2002). Método DNS para la determinación de azúcares reductores totales en melaza, sustrato de fermentación y vinos. Manual de métodos analíticos. Universidad nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Bogotá, Colombia. 1-3p.
- (12). Hermida, H. (2012). Sika Informaciones técnicas, Aditivos para concretos, una visión actual, *Sika Colombia*, Bogotá, Colombia.
- (13). Irisarri, D. (2005). Usos industriales y Agrícolas de la Vinaza de Caña de Azúcar. *TecniCaña*, 9 (17), 20-25.

- (14). Miller, G. (1959). Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical chemistry*. 31: 426-428.
- (15). Olbrich, H. (1963). The Molasses. *Fermentation Technologist, Institut fur Zuckerindustrie*, Berlin, Germany.
- (16). Norma interna Sika Venezuela ME 0044. (2000). “ Determinación del % sedimentos”. Valencia, Venezuela.
- (17). Norma interna Sika Venezuela ME 0090. (2014). “ Determinación del tiempo de fraguado del concreto y/o morteros por calorimetría diferencial”. Valencia, Venezuela.
- (18). Rodríguez, G. y Urzúa, J. (2014). Optimización del proceso de obtención de azúcar invertida a partir de Melaza de Remolacha. *Instituto Profesional INACAP*. Santiago de Chile, Chile.
- (19). Routh, J. Eyman, D. Bourton, D. (1990). Compendio esencial de química general, orgánica y bioquímica. Tomos I y II. Segunda edición. Editorial Reverte. Bogotá, Colombia. 78-81p.
- (20). Sarrouh, B. Jover, J. y González E. (2005). Estudio de la hidrólisis del bagazo con Ácido Sulfúrico concentrado utilizando dos variantes de una sola etapa y una sola etapa modificada para la obtención de etanol. *Revista Ingeniería e Investigación*, 25 (003), 34-38.
- (21). Sjostrom E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and applications*. Academic Press
- (22). Tebar G. (1994). Aditivos para el Hormigón, Normativas y Calidad. *Materiales de Construcción*, 44 (233), Madrid, España.
- (23). UNE 83-200-84. (1984). Aditivos para hormigones, morteros y pastas : clasificación y definiciones. Editorial Iranor. Madrid, España.
- (24). Wang H. Yang X. Xiong W. Liu X. y Zhang Z. (2013). Synthesis and the effect of new melamine Superplasticizer on the properties of concrete. *Hindawi Publishing Corporation*, 2013, Article 708063, China.
- (25). Yildirim H. y Altun B. (2012). Usage of molasses in concrete as a water reducing and retarding admixture. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 19, 421-426.

APENDICE A

CALCULOS TIPICOS

A.1 Calculo del % de reducción de agua en los morteros

% Reducción de H₂O = ((Cant H₂O del mortero referencia (g) – Cant H₂O del mortero aditivado (g)) / (Cant H₂O del mortero referencia (g)) x 100.

Con los datos obtenidos en la tabla 4.2, en la sección de componentes, en la fila de agua, se calcula el % de reducción de agua de cada mortero aditivado con respecto al mortero patrón sin aditivo.

$$\% \text{ Reducción de H}_2\text{O Melaza Diluida 40\%} = ((560 - 520) / (560)) \times 100 = 7,14$$

A.2 Determinación de la gravedad específica

$$G_s = \frac{M_{pl} - M_{pv}}{V_p}$$

Dónde:

G_s : gravedad específica, g/mL

M_{pv} : masa del picnómetro vacío, g

M_{pl} : masa del picnómetro lleno, g

V_p : capacidad del picnómetro, mL

$$G_s = \frac{211,62 \text{ g} - 231,00 \text{ g}}{83,34 \text{ mL}} = 0,9673$$

- Determinación del error de la medición mediante derivadas parciales.

$$\Delta G_s = \left| \frac{\partial G_s}{\partial M_{pl}} \right| \cdot \Delta M_{pl} + \left| \frac{\partial G_s}{\partial M_{pv}} \right| \cdot \Delta M_{pv} = 0,00024 \approx 0,0002 \text{ g/mL}$$

$$G_s = (0,9673 \pm 0,0002) \text{ g/mL}$$

A.3 Calculo del valor medio para las resistencias a la compresión.

$$\bar{X} = \frac{\sum f_i X_i}{n}$$

Dónde:

X = Media

Xi = Valores individuales de cada variable

N = número de iteraciones.

$$X = (49+53+51+52+50)/5 = 51$$

A.4 Desviación estándar para las resistencias a la compresión.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

Dónde:

X = Media

Xi = Valores individuales de cada variable

N = número de iteraciones.

S= Desviación estándar

$$S = (((49-51)^2 + (53-51)^2 + (51-51)^2 + (52-51)^2 + (50-51)^2)/5)^{1/2}$$

$$S = 1,58$$

A.5 Prueba de significancia (F).

$$F = (s_1^2/s_2^2)$$

F: Valor de significancia

S₁: Desviación estándar con respecto al uso de la nueva materia prima

S₂: Desviación estándar con respecto al uso de los lignosulfonatos.

Nota: En el numerador se colocara la desviación estándar mayor.

$$F = (2.91^2/1.58^2) = 3.39$$

A.5 Determinación de la relación costo beneficio

$$B/C = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{V_i}{(1+i)^n}}{\sum_{i=0}^n \frac{C_i}{(1+i)^n}}$$

Dónde:

B/C: Relación costo/beneficio.

Vi: Valor de la producción (beneficio bruto)

Ci: Egresos ($i = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, n$)

i : tasa de descuento.

Con los datos obtenidos en la 4.9, se calcula la relación costo beneficio asociado al proceso de obtención de la nueva materia prima.

$$B/C = (102,32/61,91) = 1,65$$

A.6 Calculo del % de reducción de costos de la nueva materia prima con respecto a la procura del lignosulfonato

$$\% \text{ Reducción de costos} = ((\text{Costo del Ligno (US\$)} - \text{Costo de la nueva materia prima (US\$)}) / (\text{Costo del Ligno (US\$)})) \times 100.$$

Con los datos obtenidos en la tabla 4.10, se tiene que:

$$\% \text{ Reducción de costos} = ((0,7 \text{ (US\$)} - 0,25 \text{ (US\$)}) / (0,7 \text{ (US\$)})) \times 100 = 63,91$$