



**CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN
(BATUMEN) DE LOS NIDOS DE CUATRO ESPECIES DE
ABEJAS SIN AGUIJÓN PRESENTES EN NORTE DE
SANTANDER COLOMBIA**

MANUEL ANDRES RIVERA GUERRERO

**Universidad de Pamplona
Facultad de Ingenierías y Arquitectura
Programa de Ingeniería Química
Pamplona, Colombia
2016**

**CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN
(BATUMEN) DE LOS NIDOS DE CUATRO ESPECIES DE
ABEJAS SIN AGUIJÓN PRESENTES EN NORTE DE
SANTANDER COLOMBIA**

MANUEL ANDRES RIVERA GUERRERO

Proyecto presentado como requisito parcial para optar por el título de:
Ingeniero Químico

Directora:

Dra. Diana Alexandra Torres Sánchez

Co-Directora:

M.Sc. Yaneth Cardona Rodríguez

Grupo de Investigación Biocalorimetría

Universidad de Pamplona
Facultad de Ingenierías y Arquitectura
Programa de Ingeniería Química
Pamplona, Colombia

2016

Dedicatoria

Este trabajo va dedicado a mi familia, a mis padres, a mi hermano los cuales me dan energía para seguir adelante cada día, siendo el impulso para afrontar los retos que pone la vida. A mis amigos porque en la vida no todo es estar detrás de un libro, sino de los momentos que vivimos y compartimos con personas especiales.

AGRADECIMIENTOS

El resultado de este trabajo de grado se llevó a cabo gracias a la Universidad de Pamplona que me acogió en el programa de Ingeniería Química, me brindó la oportunidad de aumentar día a día mis conocimientos, teniendo la capacidad para mejorar la sociedad Colombia y lo más importante la formación como una persona íntegra.

En los años de juventud se buscan nuevas experiencias las cuales sirven para fortalecer como se afronta la vida, una de ellas y de la cual estoy muy agradecido es haber entrado al grupo de Investigación de Biocalorimetría en el cual me encontré con muy buenos profesores y lo que es más importante excelentes personas que me ayudaron poco a poco a llevar este proceso a cabalidad.

Un agradecimiento especial al Magister en Química José Hernando Quintana de la Universidad Industrial de Santander, Complejo Tecnológico de Guatiguará por realizar los ensayos de FRX y DRX.

Nunca voy a terminar de darle las gracias a mi familia que me dio la oportunidad de cumplir con esta parte de vida, por siempre estar a mi lado apoyándome en los buenos como en los malos momentos, dándome ese impulso, esa motivación que a veces se necesita para cumplir con grandes logros.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la caracterización del batumen (material de construcción) proveniente de nidos de cuatro especies de abejas sin aguijón: *Melipona favosa favosa*, *Melipona compressipes*, *Melipona fuscipes* y *Partamona sp.*, ubicados en los municipios de los Patios y Pamplonita del departamento Norte de Santander, utilizando diversas técnicas analíticas como: espectrometría infrarroja (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA) simultáneo con calorimetría diferencial de barrido (DSC), Difracción de rayos X (DRX) y Fluorescencia de rayos X (FRX).

El análisis termogravimétrico (TGA) permitió determinar que la pérdida de peso para todas las muestras debido a la humedad fue de 2-4%, y la pérdida de peso no asociada a la humedad varió de 1,30% a 10,95%. Con la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se encontró en todas las muestras la presencia de dos picos, el primero se encontró en un rango de temperatura de 39,41 °C a 196,54 °C con una variación de entalpía de 220,13 (J/g) a 396,6 (J/g). El segundo se encontró en un rango de temperatura de 195,78 °C a 804,22 °C con una variación de entalpía de 13272 (J/g) a 24613,66 (J/g).

La técnica de difracción de rayos X (FRX) permitió determinar la composición elemental de las muestras que mayoritariamente contienen SiO₂ (60,94% - 66,83%), Al₂O₃ (15,85% - 21,25%) y Fe₂O₃ (7,16% - 8,90%).

Los resultados de la espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) confirmaron la presencia de compuestos inorgánicos como SiO₂, Fe₂O₃, entre otros, y de compuestos orgánicos como alcanos, alquenos, alcoholes, ésteres, halogenuros ácidos, amidas secundarias y compuestos halogenados.

La cristalinidad de las muestras, se determinó mediante difracción de rayos X (DRX), observando mediante esta técnica que los minerales cuarzo y moscovita están presentes en el batumen de las diferentes especies.

ABSTRACT

This work shows a characterization of the batumen (building material used by bees) from nests of four species of stingless bees: *Melipona favosa favosa*, *Melipona compressipes*, *Melipona fuscipes* and *Partamona* sp., located in the municipalities of Los Patios and Pamplonita (Norte de Santander), using analytical techniques such as: infrared spectroscopy (FTIR-ATR), simultaneous thermogravimetric analysis (TGA) / differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (FRX).

Thermogravimetric analysis (TGA) allowed determining weight loss on samples. The percentage of moisture in all samples was ranging between 2 to 4%, and weight loss not associated with moisture ranged from 1.30% to 10.95%. With the technique differential scanning calorimetry (DSC) the presence of two peaks was found in all samples, the first one was found in a temperature range of 39.41 °C to 196.54 °C with an enthalpy variation of 220.13 (J / g) at 396.6 (J / g). The second one was found in a temperature range of 195.78 °C to 804.22 °C with a change in enthalpy of 13272 (J / g) to 24613.66 (J / g).

The X-ray diffraction (FRX) permitted the determination of the elemental composition. All samples have SiO₂ (60.94% - 66.83%), Al₂O₃ (15.85% - 21.25%) and Fe₂O₃, 16% - 8.90%).

The results of infrared spectroscopy (FTIR-ATR) confirmed the presence of inorganic compounds such as SiO₂, Fe₂O₃, among others, and organic compounds such as alkanes, alkenes, alcohols, esters, acid halides, secondary amides and halogen compounds.

The crystallinity was determined by X-ray diffraction (XRD). This technique showed that Quartz and muscovite were found in the batumen samples.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN.....	II
ABSTRACT	III
LISTA DE TABLAS.....	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	IX
1. INTRODUCCION	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo general.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. MARCO REFERENCIAL.....	4
3.1. Las abejas.....	4
3.1.1 Abejas sin aguijón.....	5
3.1.1.1 Abejas del género <i>Melipona</i>	6
3.1.1.2 Abejas del género <i>Partamona</i>	8
3.2. Construcciones animales	9
3.3. Construcciones humanas	10
3.4. Técnicas analíticas	11
3.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA).	12
3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	13
3.4.3. Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	14
3.4.4 Difracción de rayos X (DRX).	14
3.4.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).	15
4. METODOLOGÍA.....	17
4.1. Muestreo y almacenamiento.....	17
4.2. Determinación de la composición química.	17
4.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	18

4.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	18
4.2.3. Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	19
4.3. Determinación de las propiedades térmicas	19
4.4. Análisis estadístico	20
5. ANALISIS DE RESULTADOS	21
5.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	21
5.2 Difracción de rayos X (DRX)	25
5.3 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier FTIR.....	28
5.4 Análisis Térmico.....	34
5.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	34
5.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	37
6. CONCLUSIONES.....	40
7. RECOMENDACIONES.....	42
8. BIBLIOGRAFIA	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de FRX de los componentes principales de las muestras de batumen de <i>M. compressipes</i> , <i>M. favosa favosa</i> , <i>M. fuscipes</i> y <i>Partamona</i> sp.	21
Tabla 2. Resultados de FRX de los compuestos presentes en las cuatro especies	22
Tabla 3. Compuestos cristalinos asociados a las cuatro especies (DRX).....	26
Tabla 4. Picos característicos de los compuestos principales obtenidos en FRX	28
Tabla 5 Bandas características FTIR de compuestos orgánicos	30
Tabla 6. Características termogravimétricas de las cuatro especies	34
Tabla 7 Resultados análisis DSC.....	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Abejas de los géneros <i>Apis mellifera</i> y <i>Melipona</i>	5
Figura 2. Entrada de nidos de abejas sin aguijón	6
Figura 3. Abejas de la especie <i>Melipona compressipes</i> y partes de su nido.	7
Figura 4. Abejas de la especie <i>Melipona favosa favosa</i> y su nido.....	7
Figura 5. Abejas de la especie <i>Melipona fuscipes</i> y su nido.	8
Figura 6. Abejas del género <i>Partamona</i>	9
Figura 7. Esquema de una celda de DSC de flujo de calor	13
Figura 8. Localización de los municipios donde se muestreó a) Colombia b) Norte de Santander c) Pamplonita d) Los patios	17
Figura 9. BRUKER modelo S8 TIGER	18
Figura 10. BRUKER modelo D8 ADVANCE.....	19
Figura 11. FT-IR SHIMADZU Prestige-21 con ATR.....	19
Figura 12. Equipo SDT-Q600 de TA Instruments	20
Figura 13. Cluster de las muestras de batumen, según sus componentes inorgánicos principales	25
Figura 14. Difractogramas de las muestras de batumen	26
Figura 15. Espectros FTIR-ATR de las muestras de batumen.	29
Figura 16. Cluster de las muestras de batumen, según sus compuestos orgánicos.....	32
Figura 17. Espectros FTIR-ATR. Comparación de las cuatro especies	33

Figura 18. Cluster de compuestos orgánicos e inorgánicos de las cuatro especies	33
Figura 19. Termogramas de las cuatro especies a) <i>M. fuscipes</i> b) <i>M. favosa favosa</i> c) <i>M. compressipes</i> d) <i>Partamona</i> sp.	35
Figura 20. Diagrama de caja y bigotes para los porcentajes de peso	36
Figura 21. Termogramas (DSC) de las cuatro especies: a) <i>M. fuscipes</i> b) <i>M. favosa favosa</i> c) <i>M. compressipes</i> d) <i>Partamona</i> sp.	38
Figura 22 . Diagrama de caja y bigotes para las entalpías calculadas en el análisis DSC de las cuatro especies de batumen.	39

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

- Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE)
- Análisis termogravimétrico (TGA).
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Materiales de cambio de fase (PCMs)
- Polietileno microplástico (PE)
- Polipropileno (PP)
- Trinitrotolueno (TNT)
- Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)
- Región espectral del infrarrojo cercano (NIR)
- National Institute of Standards and Technology (NIST)
- Difracción de rayos X (DRX).
- Fluorescencia de rayos X (FRX)
- Reflexión total atenuada (ATR)
- Análisis de la varianza con un factor (ANOVA)
- Análisis multivariante de la varianza (MANOVA)

1. INTRODUCCION

Las construcciones del trópico, en especial las de Sudamérica, presentan diversas problemáticas relacionadas con el consumo excesivo de energía, la elección de materiales adecuados, modo de construcción y ciclo de vida útil de las edificaciones [1]; adicionalmente, debido al aumento de la población, al cambio climático y al desarrollo económico, las condiciones térmicas al interior de las construcciones se han visto afectadas, haciendo necesario el uso de refrigeración o calefacción para conseguir el confort térmico, lo cual genera un gasto de energía considerable [2, 3].

Los materiales de construcción empleados deben satisfacer las necesidades de los consumidores sin afectar el medio ambiente; por ello, se hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales que brinden alternativas acordes al lugar donde se realicen las construcciones sin generar contaminación. Este interés por la producción de materiales ecológicos ha aumentado recientemente debido a la creación de productos sostenibles, naturales y renovables; los cuales, podrían sustituir a algunos de los materiales no renovables utilizados en la actualidad, dentro de estos se encuentran algunos dañinos para el medio ambiente [4, 5].

El adobe es un material ecológico compuesto por tierra (una mezcla de arcilla, arena y agua), estabilizador y aglutinante. Este material se encuentra al alcance de la mayoría de la población, lo cual se evidencia en el hecho de que aproximadamente el 30% de la población mundial vive en construcciones que lo incorporan. Se han investigado las propiedades térmicas, mecánicas y de impacto ambiental del adobe; sin embargo, se ha encontrado que no puede considerarse ideal en invierno, debido a presenta deficiencias como aislante del frío. Para mejorar las propiedades físicas de este material de construcción, se utilizan mezclas con escombros, cenizas volátiles y pequeñas cantidades de cemento o cal [6-10].

Al igual que el ser humano, los insectos adecuan sus viviendas (nidos), con materiales que además de satisfacer sus necesidades, son térmicamente estables. Dentro de los insectos se encuentran las abejas sin aguijón, las cuales elaboran batumen para la construcción de los mismos, este material es comparable al adobe utilizado por el hombre pues está formado por una mezcla de barro, piedra, propóleo, resina, cera y otras sustancias que las abejas incorporan. A pesar de la similitud entre estos dos materiales, se sospecha que no presentan características térmicas similares puesto que estas abejas no modifican sus nidos en invierno y no perecen; sin embargo, esta información no puede asegurarse, debido al desconocimiento acerca de este material [11].

Teniendo en cuenta el desconocimiento de las características térmicas y de composición del batumen, además de la importancia de los materiales ecológicos y la búsqueda de nuevas posibilidades para el reemplazo de los materiales tóxicos existentes, en este proyecto se caracterizó el batumen proveniente de los nidos de cuatro especies de abejas sin aguijón mediante espectrometría Infrarroja (FTIR-ATR), difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y análisis termogravimétrico simultáneo con análisis diferencial de barrido (TGA-DSC), con el propósito de que las diferentes características presentes en el batumen puedan servir de base para el desarrollo de nuevos materiales que permitan optimizar el gasto energético en el sector de la construcción.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Caracterizar el material de construcción (batumen) de los nidos de cuatro especies de abejas sin aguijón presentes en Norte de Santander Colombia.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Determinar las propiedades térmicas del material de construcción (batumen) de los nidos de *Melipona favosa favosa*, *Melipona compressipes*, *Melipona fuscipes* y *Partamona* sp., mediante DSC.
- ✓ Evaluar el comportamiento térmico del material mediante TGA.
- ✓ Determinar la composición química del material mediante FTIR-ATR y XRF.
- ✓ Establecer el grado de cristalinidad de las muestras mediante XRD.
- ✓ Realizar un análisis estadístico ANOVA para determinar si existen diferencias estadísticamente significativas entre las muestras.

3. MARCO REFERENCIAL

3.1. Las abejas

Las abejas constituyen un grupo de insectos ampliamente distribuido a nivel mundial, son importantes por su papel en la polinización de numerosas plantas con flores y por el aporte que brindan al hombre con la producción de miel, cera, propóleos y jalea real, entre otros. La continua visita a las flores, hace de las abejas los principales agentes polinizadores de las plantas; además, el impacto económico es una razón más que muestra la gran importancia de las abejas y otros polinizadores para la seguridad alimentaria y el equilibrio ecológico del planeta [12]. Antiguamente el término “abeja” sólo se aplicaba a la abeja melífera (*Apis mellifera*); en la actualidad, ésta denominación se ha extendido a todas las especies pertenecientes a la superfamilia Apoidea, calculadas en más de 20.000 especies. En el Neotrópico hay aproximadamente 6.000 especies, y en Colombia se calcula un aproximado de 1.000 especies, riqueza comparable a la de México o Costa Rica. De las 20.000 especies de abejas en el mundo, el 5% son sociales, que están representadas principalmente por las abejas sin aguijón, de las cuales en Colombia se calcula la existencia de cerca de 120 especies [13, 14].

Las abejas más conocidas son las pertenecientes al género *Apis mellifera*, llamadas comúnmente abejas de miel, por ser las mayores productoras de este alimento. Los nidos de estas abejas, están formados por láminas de cera divididas en celdillas hexagonales como se muestra en la figura 1; dentro de ellas se encuentran las larvas y reservas de polen y miel [15]. Las principales diferencias entre estas abejas y las pertenecientes al género *Melipona* se dan en su morfología y en la construcción de sus nidos. Las abejas sin aguijón se caracterizan principalmente por tener aguijón reducido y alas con venación débil o reducida; además, construyen nidos muy característicos para albergar a su cría, con entradas que se diferencian entre especies, por lo cual son usadas incluso para identificarlas (figura 1) [16].



Figura 1. Abejas de los géneros *Apis mellifera* y *Melipona*.

Imágenes propias – Grupo de Investigación Biocalorimetría y tomada de (castas) <http://www.alexanderwild.com/> (05/09/2015).

3.1.1 Abejas sin aguijón

La tribu Meliponini pertenece al grupo de abejas corbiculadas de la subfamilia Apinae y agrupa todas aquellas abejas conocidas como “abejas sin aguijón” encontradas en las áreas tropicales y subtropicales del mundo. Su tamaño varía desde aproximadamente 2 mm hasta 1,5 cm, junto con las abejas de miel (*Apis mellifera*), son las únicas que poseen comportamiento altamente social (eusocialidad). Uno de los géneros de la tribu Meliponini es el género *Melipona* en la cual se encuentran las especies del presente estudio, son generalmente dóciles, pero si tienen perturbaciones en el nido se pueden tornar agresivas. Las especies pertenecientes a éste género están distribuidas desde México hasta Argentina. Hasta el 2007 se registran en el neotrópico 40 especies de las cuales se conocen 20 en Colombia distribuidas desde el nivel del mar hasta 3.400 metros [17].

Las abejas sin aguijón ofrecen al hombre diferentes productos que han sido analizados como la miel, a la cual se le realizan análisis fisicoquímicos [18], se ha medido el efecto de la temperatura sobre estas propiedades [18], se ha determinado su origen entomológico [19], contenido de minerales mayoritarios, compuestos

fenólicos totales y actividad antioxidante [20]. La cera es otro producto que tiene un amplio uso industrial y por lo tanto también se encuentran investigaciones que hacen referencia a su caracterización [21]; sin embargo, existen otros materiales además de la cera, usados por las abejas en la construcción de sus nidos que no han sido estudiados y podrían utilizarse como modelo para el mejoramiento de materiales o procesos en diferentes sectores como el de la construcción [22].

Las especies de la tribu Meliponini nidifican en cualquier cavidad que encuentren disponible: paredes, agujeros en árboles, incluyendo los nidos abandonados que descubran, acondicionando estos lugares a las necesidades que tengan. El cerumen (mezcla de cera secretada por unas glándulas que tienen en el abdomen y resinas) es el material principal, el cual utilizan para la construcción del nido. Algunas especies adicionan otros materiales como hojas, ramas excremento, barro y resinas de árboles. Las diferentes especies de abejas pueden diferenciarse en su forma de nidificación tanto interna como en la construcción de su entrada al nido como se observa en la figura 2, en algunos casos se asemeja a una trompeta y en otros es un orificio por el cual solo puede pasar una abeja a la vez [17].



Figura 2. Entrada de nidos de abejas sin aguijón

Imágenes tomadas de <http://www.abejareina.com/tag/abejas-meliponas> (29/11/2016) y <http://guadanatur.es/abejas-sin-aguijon/> (29/11/2016)

3.1.1.1 Abejas del género *Melipona*

El Neotrópico cuenta con aproximadamente 70 especies, divididas en cuatro subgéneros (*Eomelipona*, *Melikerria*, *Melipona* y *Michmelia*). Dentro de este género hay especies muy utilizadas para la producción de miel en países como Venezuela, Brasil, Argentina y Perú. Adicionalmente, las especies de este género son muy sensibles a modificaciones del ambiente; por lo cual, no es frecuente encontrar sus nidos en ambientes altamente fragmentados y modificados. Dentro de los cuatro subgéneros citados, se encuentran diferentes especies como *M.*

compressipes (figura 3), *M. favosa* (figura 4) y *M. fuscipes* (figura 5).



Figura 3. Abejas de la especie *Melipona compressipes* y partes de su nido.
Imágenes propias – Grupo de Investigación Biocalorimetría (tomadas de nidos ubicados en los Patios, Norte de Santander)

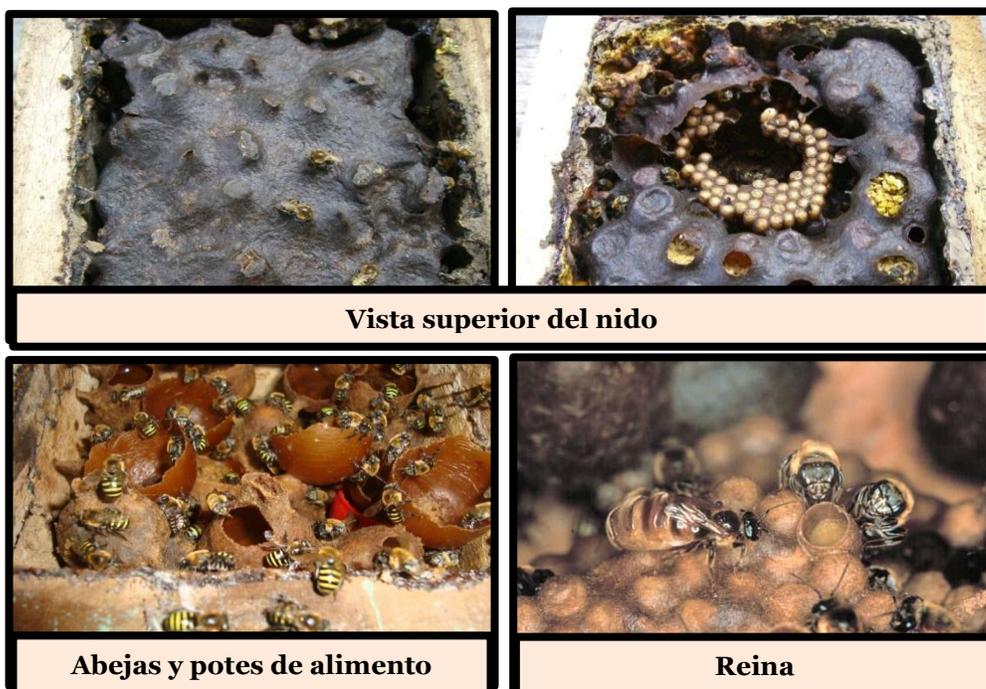


Figura 4. Abejas de la especie *Melipona favosa favosa* y su nido.

Imágenes propias – Grupo de investigación Biocalorimetría (tomadas en los nidos ubicados en Carmen de Tonchalá, Norte de Santander) y tomada (Reina) de <http://web.science.uu.nl/sommeijer/education/dia10.html> (05/09/2015)

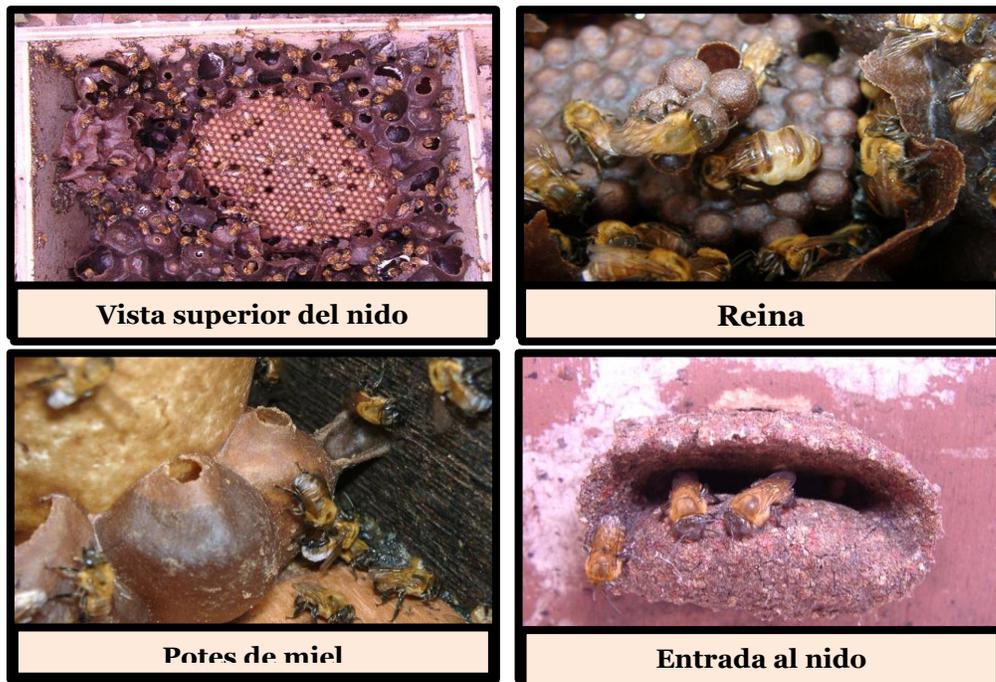


Figura 5. Abejas de la especie *Melipona fuscipes* y su nido.

Imágenes propias- grupo de investigación Biocalorimetría (tomadas de nidos ubicados en Pamplonita, Norte de Santander).

El género *Melipona* está representado por abejas con alas más cortas que su cuerpo, y solo se encuentran en Centro y sur América, mientras que los otros géneros de abejas sin aguijón también pueden encontrarse en otros continentes, excepto Europa [16].

3.1.1.2 Abejas del género *Partamona*

El género *Partamona* (figura 6), descrito por Schwarz en 1939, comprende 33 especies exclusivamente en el Neotrópico, se distribuye desde el sur de México hacia el sur de Brasil. Este género de abejas sociales, pertenecen a la familia de abejas sin aguijón, son productoras de miel y se encuentran en regiones montañosas (cordilleras andinas y centroamericanas), llegando a más de 2.000 metros de altitud. Algunas de las especies de este género toleran el ambiente antrópico y en general son agresivas y nidifican en una amplia variedad de sustratos: troncos de árboles, árboles muertos, paredes, termiteros etc.; siendo muchas especies termófilas obligatorias. El número de individuos por nido varía desde los 1.000 hasta los 3.000 [23].



Figura 6. Abejas del género Partamona

Imágenes propias- grupo de investigación Biocalorimetría (tomadas de nidos ubicados en Pamplonita, Norte de Santander).y <http://bios.conabio.gob.mx/especies/10049055> (29/11/2016).

3.2. Construcciones animales

Los humanos tienden a creer que son “los maestros” de la construcción en este planeta, pero, muchos de los desarrollos en este campo se deben a la gran capacidad cognitiva que poseen y que hace posible que estos descubrimientos se transfieran y mejoren de generación en generación a un ritmo muchísimo más acelerado que en otras especies animales. Sin embargo, a pesar del desarrollo tecnológico, la única estructura visible desde el espacio que indicaría vida en el planeta Tierra es la gran barrera de coral de Australia (2.600 km), que comparada con el tamaño tan pequeño de los animales que la construyen (< 2 cm), hacen de ésta una estructura absolutamente asombrosa [24].

Los animales, a diferencia de los humanos han sufrido adaptaciones a lo largo de su evolución, desarrollando estructuras propias, secreciones y especializaciones de órganos que utilizan como herramientas para la construcción y/o adaptación de los lugares donde habitan. La vida de los humanos sin las herramientas “externas” que éstos han desarrollado sería muy diferente de como se conoce en este momento [25].

Muchos y muy diferentes son los materiales utilizados por los animales como materia prima para la fabricación de otros más complejos y que posteriormente son usados para la construcción y acondicionamiento de sus nidos. Algunos de ellos como la seda y la cera son utilizados por el hombre en diferentes industrias [26]

Los insectos son especialmente interesantes, ya que la gran mayoría de ellos fabrican una gran cantidad de materiales que podrían tener muchas aplicaciones en diversos campos requeridos por el hombre. Las investigaciones realizadas en este

campo cada día son mayores, aunque, quienes las realizan son investigadores de países que no poseen la biodiversidad que hay en el trópico.

3.3. Construcciones humanas

El material de construcción más utilizado por el hombre es el concreto, que básicamente es una mezcla de cemento piedra, arena y agua. Desafortunadamente, esta tecnología de construcción consume bastante energía durante todo el proceso; que incluye la extracción de materias primas, fabricación, transporte, construcción, operación, demolición y reciclaje [1]. Una de las dificultades de la utilización de este material es el consumo de energía al tratar de refrigerar o calentar las construcciones, situación que contrasta drásticamente con lo que debería hacerse para contrarrestar el cambio climático [3]. Por ello, actualmente, los parámetros más utilizados son el manejo del confort térmico y la calidad del aire al interior de una construcción, ya que, las personas pasan aproximadamente el 80% del tiempo de un día dentro de ellas [27-29].

El análisis de la energía incorporada es una herramienta importante para una evaluación integral del impacto medioambiental que una construcción hace sobre el medio ambiente. La energía incorporada incluye la energía directa e indirecta consumida durante todo el proceso de producción [30]. Es por ello, que el interés de producción y diseño de materiales ecológicos (naturales o renovables) se ha elevado recientemente [4]. La selección de materiales y tecnologías para las construcciones debe satisfacer las necesidades de los consumidores, sin afectar el medio ambiente, esto es la prioridad de los diseñadores que buscan la utilización de materiales eficientes desde el punto de vista energético [5].

Como se mencionó anteriormente, el 30% de la población mundial habita en viviendas construidas con adobe (mezcla de arcilla, arena y agua). Investigaciones sobre la utilización de este material en la antigüedad han reportado su uso desde hace aproximadamente 10 mil años en el Oriente Medio y el Norte de África. En estas regiones se han construido edificios hasta de diez pisos de altura, lo cual ha permitido que se mantenga una ininterrumpida tradición arquitectónica que continua en la actualidad [6, 31]. Recientemente, se han realizado estudios a este material [8-10] que muestran sus propiedades mecánicas, térmicas y de impacto ambiental [32]. Estos últimos muestran que aunque es un material amigable el adobe no es un buen aislante en época de invierno, por lo que, para mejorar sus propiedades físicas se suelen adicionar, escombros de la paja, cenizas volátiles y pequeñas cantidades de cemento o cal. [7].

En Colombia, muchas construcciones coloniales como iglesias y conventos están construidas con este material, lo que ha generado que recientemente se hayan realizado algunas investigaciones en diferentes lugares del país, que tienen como objetivo incentivar su uso para construcciones nuevas y para reparar adecuadamente las ya existentes [33, 34]. Este objetivo contrasta con las casi nulas investigaciones sobre análisis de materiales de construcción similares de otras especies animales, que podrían brindar información que sirva para que este material tenga mejores características de acuerdo con su uso.

Según el Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE), la producción mensual de cemento se encuentra alrededor de 915 mil toneladas [35], a su vez cada bulto de cemento que consta de 50 kilogramos tiene un valor de 27.500 pesos colombianos y su producción representa más del 40% del consumo total mundial de los recursos naturales y la energía. Adicionalmente, los residuos de construcción varían entre el 10% y el 30% de los residuos urbanos [32] y sus emisiones equivalen casi al 33% de las emisiones totales de dióxido de carbono (CO₂) [33]. Por esta razón, se han realizado estudios que buscan aprovechar los residuos obtenidos de la industria de la construcción y demolición, con la finalidad de mitigar el daño ambiental, algunos de estos estudios muestran el uso de los residuos en la fabricación de hormigón con áridos reciclados [36-38], otros usos son la fabricación de mezclas asfálticas para carreteras pavimentadas [39] y la producción de materiales vítreos de valor; es decir, el esmalte de las baldosas de cerámica vidriada y vasos celulares [40].

3.4. Técnicas analíticas

Los métodos analíticos se suelen clasificar en clásicos e instrumentales, siendo los instrumentales los más modernos, empleados para la separación y determinación de especies químicas. Las técnicas instrumentales se basan en la medición de una propiedad de la muestra, permitiendo así la obtención de información cualitativa y/o cuantitativa acerca de la composición y estructura de la misma. Por ello, estas técnicas se han utilizado a través de los años en diferentes campos como el control de calidad, la investigación de diversos materiales como polímeros, arcillas, minerales, aleaciones y metales, entre otros [41, 42].

3.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

En un análisis termogravimétrico se registra de manera continua, el cambio de peso de una muestra en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. Debido a que la masa es un atributo fundamental de un material, cualquier cambio de masa es más probable que esté asociado con un cambio químico, lo que puede, a su vez, reflejar un cambio de composición [43]. Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento [41]. La muestra se coloca en un horno mientras está suspendido de un brazo de una balanza de precisión. El cambio en el peso de la muestra se registra mientras que la muestra o bien se mantiene isotérmicamente a una temperatura de interés o se somete a un calentamiento programado. La curva de TGA se puede trazar ya sea: (a) la pérdida de peso de la muestra o (b) en forma diferencial, (el cambio de peso de la muestra con el tiempo) como función de la temperatura [43]. Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción [42].

Esta técnica tiene un rango amplio de aplicación, que incluye el tratamiento de carbón activado [44], madera [45], recubrimientos de poliéster [46], residuos de la industria papelera [47], fibras de palma de aceite, partículas de arcilla [48], cemento blanco [49] y tabaco [50].

Entre los estudios más recientes en los cuales se usa se encuentran el estudio de la pirólisis y combustión de residuos sólidos municipales [51], la caracterización y comportamiento termoquímico de biomasa a través de este [52] y la descomposición de petróleo y lodos de depuradora [53]. No se encuentran estudios en muestras de batumen; sin embargo, se hace necesario resaltar que dentro de los análisis llevados a cabo, se encuentran materiales que podrían considerarse similares al batumen, dentro de los cuales se encuentran los suelos [54, 55], ceras [21, 56] y resinas naturales que es de donde las abejas producen el propoleo [57, 58].

3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Esta técnica permite medir simultáneamente el flujo de calor dentro y fuera de una muestra y un material de referencia, esta medición se realiza en función de la temperatura y puede llevarse a cabo de forma isotérmica o en gradiente con determinada rampa de temperatura, dependiendo del material que desee analizarse [59].

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación energética que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia, como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En la figura 7 se muestra un esquema de la celda empleada en este tipo de calorimetría [41].

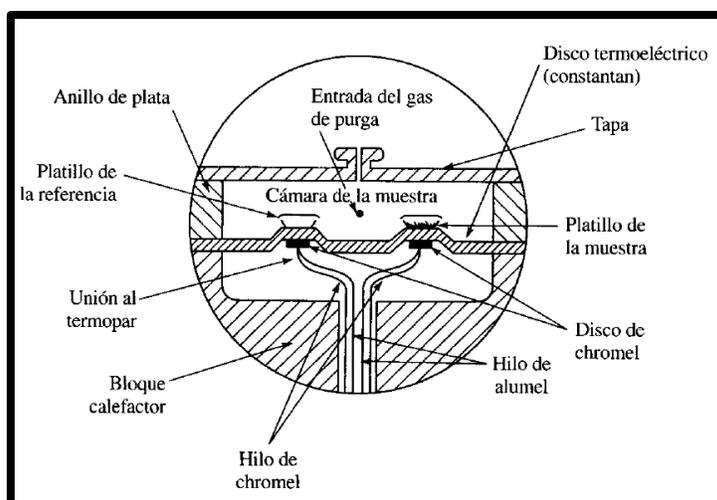


Figura 7. Esquema de una celda de DSC de flujo de calor

Imagen tomada de: Skoog, Principios de análisis instrumental, 2001 [42].

A pesar de que las aplicaciones de este método se centran en la industria farmacéutica, ésta técnica es ampliamente utilizada en otras industrias con la finalidad de caracterizar diferentes sustancias y materiales [42]. Se ha utilizado en el estudio de materiales de cambio de fase (PCMs) [60], en la determinación de polietileno microplástico (PE) y polipropileno (PP) en muestras ambientales [61], en el estudio del comportamiento de sistemas ternarios como Bi-Pb-Sb [62], también se ha utilizado para evaluar el efecto de las arcillas en la cinética de oxidación del crudo [63]. El análisis DSC tiene un uso frecuente al momento de

calcular la transición vítrea de materiales como por ejemplo trinitrotolueno (TNT) [64] y se ha observado en los últimos años un aumento de su uso en la industria alimentaria como en la adulteración de mantequilla con aceite de palma [65]. A pesar de que no hay estudios en batumen, se encuentran algunas publicaciones relacionadas con materiales como suelos [66-69], ceras [21] y resinas naturales [70], que hacen parte de la composición del mismo.

3.4.3. Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) se utiliza para analizar las características vibracionales de las moléculas. Las señales son la diferencia entre las moléculas en estado de reposo y el de su estado de excitación, el infrarrojo tiene tres regiones lejano (400 cm^{-1} a 10 cm^{-1}), medio (4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) y cercano (13.300 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1}), en la región del infrarrojo cercano (NIR), se encuentran muchas bandas de absorción resultantes de armónicos y bandas de combinación de las vibraciones moleculares fundamentales. La región del infrarrojo medio se divide en la región de frecuencia de grupo y la región de huella dactilar. La región de infrarrojo lejano contiene las vibraciones de flexión de carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor con átomos más pesados que la masa 19 y adicionales movimientos de flexión en el sistema cíclico o insaturado [71], teniendo la mayoría de aplicación el IR medio. Dependiendo de la molécula, su energía mostrada en la banda va a ser distinta, ya que sus propiedades moleculares son diferentes a las demás moléculas.

La gran mayoría de equipos utiliza la transformada de Fourier de haz sencillo en sus sistemas de análisis; estos, se pueden realizar en sólidos, líquidos y gases. Para el caso que no se conozca la composición de la sustancia que se analiza, esta se compara con una colección de espectros (*NIST, National Institute of Standards and Technology*) [72]. Esta técnica se ha usado en el análisis de diferentes materiales como madera [73], vidrio [74], aceites comestibles [75], carbón [76], quinua [77], arcilla en sitios arqueológicos [78], ceras [21], suelos [79, 80] y resinas naturales [81, 82].

3.4.4 Difracción de rayos X (DRX).

Desde el descubrimiento de los rayos X a finales del siglo XIX y los primeros trabajos sobre la difracción de los rayos X por cristales, se lograron grandes avances en la aplicación de estos métodos para la caracterización de materiales [83]. DRX es una técnica poderosa que permite la determinación de la fase

cristalina y el desarrollo de métodos de ajuste de perfil completo a través de un análisis cuantitativo [84]. Los rayos X son ondas electromagnéticas de alta energía con una longitud de onda entre 10^{-3} y 10^1 nm. La generación de los rayos X se consigue generalmente mediante el uso de tubos sellados, ánodos giratorios o fuentes de radiación de sincrotrón, que se utilizan en equipos de laboratorio, producen los rayos X por el mismo principio. Los electrones generados por el calentamiento de un filamento de tungsteno en vacío se aceleran a través de un campo de alto potencial y luego son dirigidos a un objetivo que luego emite rayos X. Los electrones incidentes inducen dos efectos que conducen a la generación de los rayos X: la primera es la desaceleración de los electrones que conducen a la emisión de fotones de rayos X con una amplia distribución continua de longitud de onda, también llamado Bremsstrahlung. El segundo, es la ionización de los átomos incididos por inyección de electrones de las capas internas [83].

En los últimos 4 años, se han llevado a cabo diversas investigaciones, empleando esta técnica instrumental, con diferentes finalidades; las cuales incluyen: caracterización de compuestos híbridos (inorgánicos-orgánicos) [85], determinación de minerales en partículas de polvo de aire [86], caracterización de polímeros conductores [87, 88], estudio de películas delgadas de metal de transición como siliciuro [89], cuantificación de las aleaciones de zinc-níquel electrodepositadas [90] y caracterización de la superficie de polvo superfino de caña de maíz [91]. Adicionalmente, se han realizado investigaciones relacionadas con la hidratación de cementos [92, 93], compuestos de los suelos [94, 95] y ceras naturales [96].

3.4.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X [97]. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra [98].

La energía de los rayos X es tal que ioniza la muestra al incidir sobre ella, causando saltos electrónicos, que al llevarse a cabo de un nivel de mayor energía a uno de

menor desprenden una radiación característica que es denominada fluorescencia de rayos X [99].

La técnica FRX se ha utilizado en el análisis de arroz [100], geopolímeros [101], en la medición de compuestos como estaño, cobre y zinc, en pinturas [102] y en la cuantificación de otros elementos en muestras como suelos [94, 103, 104], en estudios de las propiedades de algunos productos de molienda [105], en la contaminación del aire debido a los aerosoles [106] y en el estudio de zeolitas a partir de cenizas volátiles [107], entre otros.

4. METODOLOGÍA

4.1. Muestreo y almacenamiento.

Se tomaron muestras de batumen, del recubrimiento de los nidos de las especies *Melipona favosa favosa*, *Melipona compressipes* ubicados en el perímetro del casco urbano de los Patios, *Melipona fuscipes* y *Partamona* sp., ubicados en el perímetro de Pamplonita (ver figura 8). Las muestras se recolectaron en el primer mes del desarrollo del trabajo y fueron almacenadas en bolsas Ziploc® a temperatura ambiente (~ 20°C). Previamente a su análisis, se homogenizaron en un mortero de ágata hasta la obtención de un polvo fino. Los sitios de muestreo fueron escogidos, teniendo en cuenta la ubicación geográfica de las especies elegidas como objeto del estudio. Todos los ensayos, se llevaron a cabo por triplicado.

4.2. Determinación de la composición química.

La determinación de la composición de las diferentes muestras, se llevó a cabo mediante tres técnicas instrumentales: espectroscopía infrarroja, fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X. El análisis Infrarrojo (FTIR-ATR), se llevó a cabo en el laboratorio de Biocalorimetría de la Universidad de Pamplona, los análisis mediante fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X, se realizaron en el laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, en el Parque Tecnológico de Guatiguará.

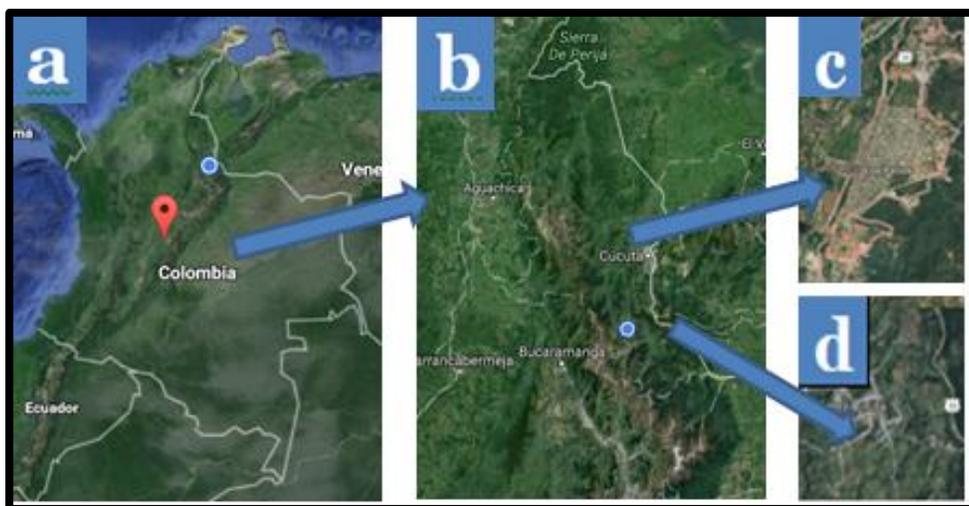


Figura 8. Localización de los municipios donde se muestreó a) Colombia b) Norte de Santander c) Pamplonita d) Los patios

Fuente: Google maps

4.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los análisis cuantitativos se realizaron mediante el método QUANT-EXPRESS (parámetros fundamentales) en el rango de sodio (Na) a uranio (U), en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva de 4kW marca BRUKER modelo S8 TIGER (figura 9). Para detectar los elementos pesados se utilizaron un detector de Centelleo y para los elementos livianos un detector de flujo, la fuente de rayos X fue un tubo de Rodio (Rh) y el goniómetro que se utilizó fue de alta precisión para ángulos θ y 2θ .



Figura 9. BRUKER modelo S8 TIGER

Imágenes tomadas COMPLEJO TECNOLÓGICO PILCANIYEU <http://www.cab.cnea.gov.ar/dfc-ctp/index.php/equipamiento-y-tecnicas-de-estudios/laboratorio-de-rayos-x-28/11/2016>

4.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras analizadas fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño menor de 38 μm (400 mesh), luego se montaron en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. El equipo utilizado para los análisis DRX fue un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE (figura 10).



Figura 10. BRUKER modelo D8 ADVANCE

Imágenes tomadas laboratorio Universidad de Huelva http://www.uhu.es/scid/uni_rayosx.html 28/11/2016

4.2.3. Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras se analizaron con un espectrofotómetro infrarrojo FT-IR SHIMADZU Prestige-21 con reflexión total atenuada (ATR) (figura 11). Los parámetros de análisis del equipo fueron los siguientes: Intervalo de número de onda desde 600 hasta 4.000 cm^{-1} , un total de 40 scan y una resolución de 4 cm^{-1} .

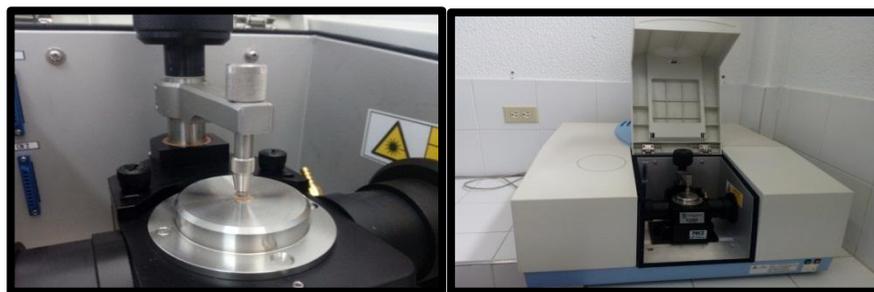


Figura 11. FT-IR SHIMADZU Prestige-21 con ATR

Imágenes propias – Grupo de Investigación Biocalorimetría

4.3. Determinación de las propiedades térmicas

El estudio del comportamiento térmico se llevó a cabo mediante el uso del equipo SDT-Q600 de TA Instruments (figura 12), que realiza simultáneamente TGA/DSC (análisis termogravimétrico/análisis diferencial de barrido). El equipo se calibró usando zinc de alta pureza y zafiro como estándares de temperatura y flujo de calor

respectivamente. Las muestras de batumen (10 mg - 20mg) se dispusieron en una celda de alúmina (90 μ L) y se analizaron por triplicado. El intervalo de temperatura que se utilizó va desde temperatura ambiente (~ 20 °C) hasta 1.210 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min.

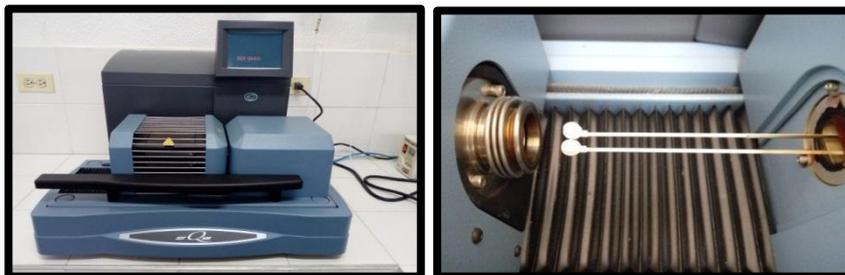


Figura 12. Equipo SDT-Q600 de TA Instruments

Imágenes propias – Grupo de Investigación Biocalorimetría

4.4. Análisis estadístico

Las entalpías y temperaturas del análisis térmico fueron determinadas utilizando el *software TA Universal Analysis 2.000 (TA Instruments, Delaware, USA)*. Los datos obtenidos tanto en el análisis térmico como en el composicional, se analizaron con los paquetes estadísticos *Statgraphics* y *Origin Pro* (versión de prueba). Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) y el análisis multivariante de la varianza (MANOVA) para encontrar si existían diferencias significativas entre los diferentes valores obtenidos.

5. ANALISIS DE RESULTADOS

5.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta técnica es ampliamente utilizada para determinar algunos compuestos y elementos con números atómicos desde 4 (berilio) hasta 92 (uranio), en concentraciones desde 10 ppm para elementos traza y 300 ppm para elementos mayores [108]. En los últimos 4 años, la fluorescencia de rayos X se ha empleado para medir diversos compuestos, como estaño, cobre y zinc, en muestras como pinturas [102], arroz [100], geopolímeros [101], vidrios [109] y biovidrios [110], entre otras. Debido a que el batumen, es una mezcla de barro, piedra, propóleo, resinas y cera entre otras, se espera que dentro de su composición, se encuentren algunos de los elementos y compuestos reportados para estas muestras individuales, incluyendo algunos reportados para suelos de diferente tipo [94, 103, 104]. El análisis de las diferentes muestras de batumen mediante esta técnica analítica, permitió hallar de forma cuantitativa la composición inorgánica de las mismas.

A continuación, en la tabla 1, se dan a conocer los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X, para las cuatro muestras de batumen (*M. compressipes*, *M. favosa favosa*, *M. fuscipes* y *Partamona sp.*). Se consideran componentes principales, aquellos que se encuentran en el intervalo de peso de 1% a 100%, los que se encuentran por debajo del 1% se consideran trazas o ultratrazas [42].

Tabla 1. Resultados de FRX de los componentes principales de las muestras de batumen de *M. compressipes*, *M. favosa favosa*, *M. fuscipes* y *Partamona sp.*

Compuestos	<i>M. compressipes</i>	<i>M. favosa favosa</i>	<i>M. fuscipes</i>	<i>Partamona sp.</i>
SiO ₂	66,83% ± 0,19%	60,94% ± 0,18%	64,7% ± 0,2%	61,73% ± 0,19%
Al ₂ O ₃	15,85% ± 0,41%	21,25% ± 0,32%	17,7% ± 0,41%	20,44% ± 0,34%
Fe ₂ O ₃	7,27% ± 0,14%	8,9% ± 0,11%	7,16% ± 0,15%	7,24% ± 0,13%
K ₂ O	2,42% ± 0,53%	2,77% ± 0,45%	5,08% ± 0,38%	4,43% ± 0,36%
CaO	3,9% ± 0,44%	2,48% ± 0,49	1,75% ± 0,7%	1,73% ± 0,62%
TiO ₂	1,03% ± 0,82%	1% ± 0,74%	1,03% ± 0,87%	1,07% ± 0,74%

MgO	0,94% ± 1,98%	1,15% ± 1,6%	0,91% ± 2,15%	1,65% ± 1,32%
P ₂ O ₅	0,64% ± 2,02	0,47% ± 2,13%	0,28% ± 3,3%	0,54% ± 2,04%
Na ₂ O	0,25% ± 8,99%	0,21% ± 8,74%	0,7% ± 4,84%	0,38% ± 6,34%
SO ₃	0,42% ± 1,88%	0,43% ± 1,65%	0,2% ± 2,27%	0,33% ± 1,98%
Cl	0,05% ± 5,22%	0,03% ± 5,89%	0,08% ± 3,98%	0,16% ± 2,36%
MnO	0,12% ± 1,39%	0,08% ± 1,53%	0,14% ± 1,34%	0,09% ± 1,51%
ZrO ₂	0,07% ± 0,56%	0,04% ± 0,66%	0,06% ± 0,63%	0,04% ± 0,66%
BaO	0,06% ± 19,1%	0,07% ± 5,12%	0,09% ± 7,22%	0,07% ± 5,1%
V ₂ O ₅	0,04% ± 10,8%	0,04% ± 9,42%	--	--
ZnO	0,03% ± 1,92%	0,04% ± 1,3%	0,02% ± 2,76%	0,02% ± 1,89%
Cr ₂ O ₃	0,02% ± 5,95%	0,01% ± 6,52%	0,02% ± 8,82%	0,01% ± 8,22%
SrO	0,02% ± 1,77%	0,02% ± 1,12%	0,01% ± 2,39%	0,02% ± 1,41%
CuO	0,01% ± 3,63%	0,01% ± 3,71%	95 ppm ± 5,97%	96 ppm ± 4,6%
Rb ₂ O	0,01% ± 2,36%	0,02% ± 1,34%	0,03% ± 1,08%	0,02% ± 1,25%
NiO	0,01% ± 5,75%	96 ppm ± 4,97%	99 ppm ± 6,56%	85 ppm ± 5,77%
Y ₂ O ₃	27 ppm ± 4,45%	--	--	42 ppm ± 2,56%
Ga ₂ O ₃	22 ppm ± 18,5%	31 ppm ± 10,6%	46 ppm ± 10,2%	32 ppm ± 11,2%
PbO	--	44 ppm ± 14%	--	--
Nb ₂ O ₅	--	25 ppm ± 9,19%	--	21 ppm ± 9,66%

Fuente: Autor

Tabla 2. Resultados de FRX de los compuestos presentes en las cuatro especies

Elemento	<i>M. compressipes</i>	<i>M. favosa favosa</i>	<i>M. fuscipes</i>	<i>Partamona sp.</i>
Si	31,24% ± 0,19%	28,49% ± 0,18%	30,24% ± 0,20%	28,86% ± 0,19%

Al	8,39% ± 0,41%	11,25% ± 0,32%	9,37% ± 0,411%	10,82% ± 0,34%
Fe	5,09% ± 0,14%	6,23% ± 0,11%	5,01% ± 0,145%	5,06% ± 0,126%
Ca	2,79% ± 0,44%	1,78% ± 0,49%	1,25% ± 0,702%	1,24% ± 0,619%
K	2,01% ± 0,53%	2,3% ± 0,445%	4,22% ± 0,384%	3,67% ± 0,364%
Ti	0,62% ± 0,82%	0,6% ± 0,735%	0,62% ± 0,867%	0,64% ± 0,742%
Mg	0,57% ± 1,98%	0,69% ± 1,6%	0,55% ± 0,867%	1,00% ± 1,32%
P	0,28% ± 2,02%	0,2% ± 2,13%	0,12% ± 3,3%	0,23% ± 2,04%
Na	0,18% ± 8,99%	0,16% ± 2,13%	0,52% ± 4,84%	0,28% ± 6,34%
S	0,17% ± 1,88%	0,17% ± 1,65%	0,08% ± 2,97%	0,13% ± 1,98%
Mn	0,09% ± 1,39%	0,06% ± 1,53%	0,11% ± 1,34%	0,07% ± 1,51%
Ba	0,06% ± 19,1%	0,06% ± 5,12%	0,08% ± 7,22%	0,07% ± 5,1%
Cl	0,05% ± 5,22%	0,03% ± 5,89%	0,08% ± 3,98%	0,16% ± 2,36%
Zr	0,05% ± 0,56%	0,03% ± 0,656%	0,05% ± 0,627%	0,03% ± 0,656%
Zn	0,02% ± 1,92%	0,03% ± 1,3%	0,02% ± 2,76%	0,02% ± 1,89%
V	0,02% ± 10,8%	0,02% ± 9,42%	----	----
Sr	0,01% ± 1,77%	0,02% ± 1,12%	0,01% ± 2,39%	0,01% ± 1,41%
Cr	0,01% ± 5,95%	87 ppm ± 6,52%	0,01% ± 8,82%	0,01% ± 8,22%
Cu	0,01% ± 3,63%	95 ppm ± 3,71%	76 ppm ± 5,97%	77 ppm ± 4,6%
Rb	0,01% ± 2,36%	0,02% ± 1,34%	0,03% ± 1,08%	0,02% ± 1,25%
Ni	80 ppm ± 5,75%	75 ppm ± 4,97%	78 ppm ± 6,56%	67 ppm ± 5,77%
Y	21 ppm ± 4,45%	----	----	33 ppm ± 2,56%
Ga	16 ppm ± 18,5%	23 ppm ± 9,5	34 ppm ± 10,2%	24 ppm ± 11,2%

Fuente: Autor

Como se puede observar en la tabla 1, los componentes principales se encuentran en las cuatro muestras analizadas y en la tabla 2 elementos principales de los cuales están hechas las cuatro especies; sin embargo, sus cantidades son diferentes y el análisis de varianza (ANOVA) de dichas cantidades, muestra que existen diferencias estadísticamente significativas entre ellas ($P < 0,05$), con un nivel de confianza del 95%.

En cuanto a los compuestos minoritarios V_2O_5 , Y_2O_3 , PbO y Nb_2O_5 todos a la vez no están presentes en el batumen de las cuatro especies; el V_2O_5 está en *M*.

compressipes y *M. favosa favosa*, el Y_2O_3 en *Partamona* sp., y en *M. compressipes*, el PbO en *M. favosa favosa* y Nb_2O_5 en *M. favosa favosa* y *Partamona* sp., lo cual podría utilizarse para diferenciar unas muestras de otras.

La tabla 2 muestra las concentraciones de los elementos por especie, siendo el silicio el que se encuentra en mayor cantidad. El porcentaje de los mismos para todas las muestras es: Si (28,49% a 31,24%), Al (8,39% a 11,25%) y Fe (5,01% a 6,23%), valores que concuerdan con la presencia de los compuestos mayoritarios (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3) presentados en la tabla 1.

Para determinar las diferencias entre las muestras de batumen analizadas, se realizó un análisis de conglomerados (cluster) con los datos de la tabla 1, que se representa gráficamente a través de un dendograma (figura 13), usando el método del vecino más cercano. En el dendograma, se puede observar que el batumen de las especies *M. favosa favosa* y *Partamona* sp. son similares entre sí; en cuanto a su composición inorgánica; mientras que el batumen de la especie *M. compressipes* es el que muestra diferencias significativas en su composición con respecto a las demás. Esta información, indica que muestras de batumen provenientes de nidos del mismo género, no necesariamente tienen composiciones similares, pues las similares en cuanto a contenido de minerales (*Partamona* sp. y *M. favosa favosa*) pertenecen a dos géneros diferentes. Adicionalmente, estos resultados sugieren que a composición del batumen tampoco está determinada por la misma disponibilidad de los recursos (mismo lugar de procedencia).

Por otra parte, los compuestos y elementos reportados en las tablas 1 y 2, muestran similitudes con algunos resultados encontrados en muestras de suelo reportadas en literatura: Si, Al, Fe, Ca, K, Ti, Mg, P, Na, S, Mn y Zr, siendo los tres primeros los que se encuentran en mayor cantidad [94, 103, 104].

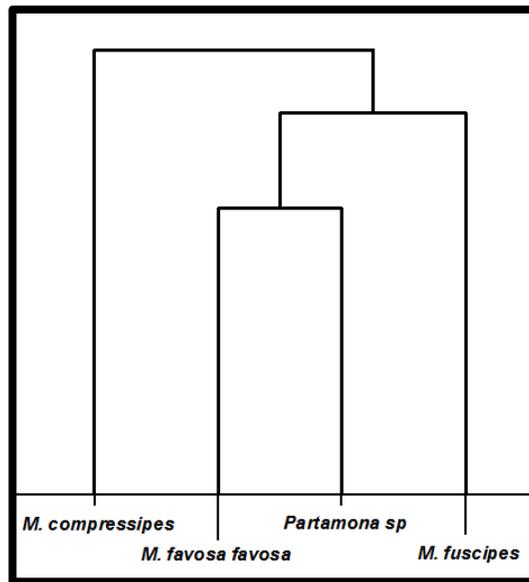


Figura 13. Cluster de las muestras de batumen, según sus componentes inorgánicos principales

Fuente: Autor

5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se ha utilizado desde el siglo XIX, para determinar la fase cristalina y realizar la caracterización de diferentes materiales [83, 84]; dentro de los cuales, se encuentran algunos suelos [94, 95], ceras naturales [96] y algunos materiales de construcción como el cemento [92, 93]. En la figura 12 se dan a conocer las gráficas características de DRX para cada una de las muestras analizadas; las cuales, se complementan con los resultados obtenidos mediante FRX expuestos anteriormente.

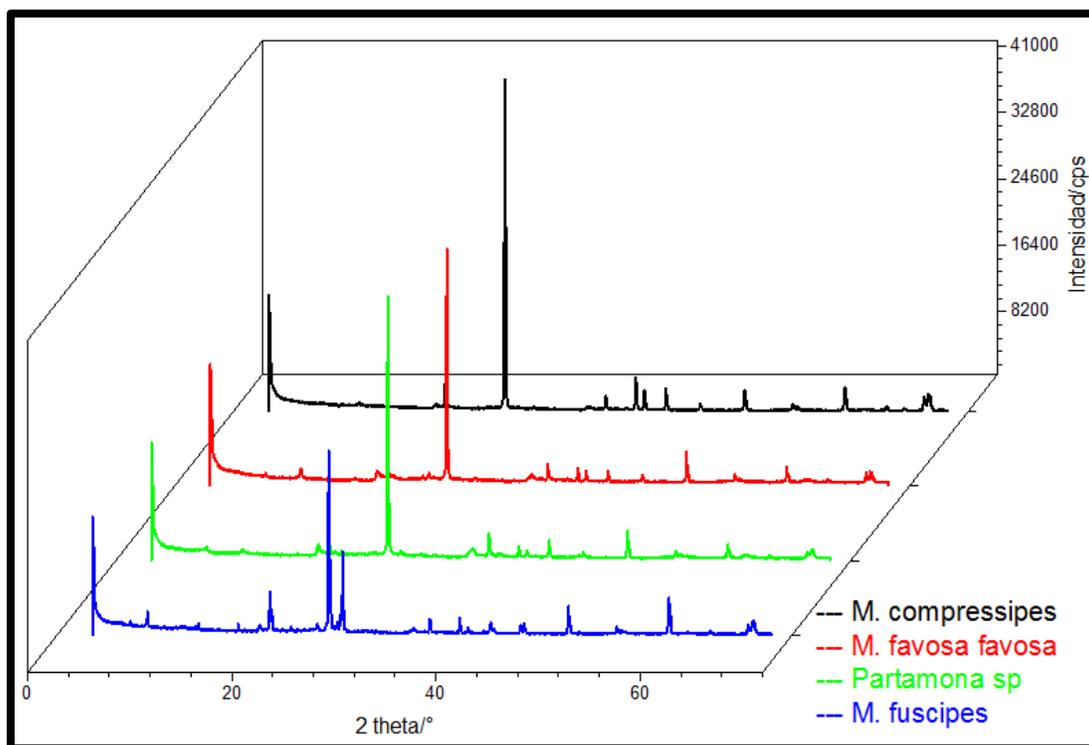


Figura 14. Difractogramas de las muestras de batumen

Fuente: Autor

Al comparar las 4 muestras de batumen en la figura 14, se encuentran algunas similitudes en las señales obtenidas ($2\theta/^\circ$): 21, 26, 34, 36, 39, 40, 42, 45, 49, 59 y 67. Al revisar los compuestos que causan estas señales, utilizando la base de datos del equipo BRUKER modelo D8 ADVANCE (DRX), se encuentra correspondencia con los compuestos reportados mediante FRX (tabla 1); lo cual reafirma, los resultados obtenidos mediante esta técnica instrumental, incluyendo algunos compuestos que se encuentran en pequeñas cantidades.

Tabla 3. Compuestos cristalinos asociados a las cuatro especies (DRX)

<i>M. compressipes</i>		<i>M. favosa favosa</i>	
Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula
Silicon Oxide	Si O ₂	Quartz	Si O ₂
Potassium Hydrogen Sulfate	K (H S O ₄) (H ₂ S O ₄)	Aluminum Phosphate	Al P O ₄
Cristobalite low	Si O ₂	Kaolinite 1 A	Al ₂ Si ₂ O ₅ (O H) ₄
Giniite, ferrian, syn	Fe ₅ (P O ₄) ₄ (O H) ₃ .2 H ₂ O	Potassium Iron Phosphate	K Fe ₂ (P O ₄) ₂
Potassium Manganese Oxide Hydrate	K _{0.27} Mn O ₂ (H ₂ O) _{0.54}	Muscovite-3 T	(K , Na) (Al , Mg , Fe) ₂ (Si _{3.1} Al _{0.9}) O ₁₀ (O H) ₂

Muscovite-2 M#1	$K_{0.94} Al_{1.96} (Al_{0.95} Si_{2.85} O_{10}) ((OH)_{1.744} F_{0.256})$	Bementite	$Mn_5 Si_4 O_{10} (OH)_6$
--	--	MAPO-20, syn	$C_8 H_{24} Al_4 Mg_2 N_2 O_{24} P_6$
M. fuscipes		--	
Nombre	Fórmula	Partamona sp.	
Silicon Oxide	SiO_2	Nombre	Fórmula
Anorthoclase, disordered	$(Na , K) (Si_3 Al) O_8$	Quartz low, syn	$Si O_2$
Muscovite-3 T	$(K , Na) (Al , Mg , Fe)_2 (Si_{3.1} Al_{0.9}) O_{10} (OH)_2$	Muscovite-2 M #1	$K Al_2 (Si_3 Al) O_{10} (OH , F)_2$
Albite low	$Na (Al Si_3 O_8)$	Birnessite, syn	$Na_{0.55} Mn_2 O_4 \cdot 1.5 H_2 O$
Calcium Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Carbon Oxide	$(Al O (OH)_3)_{6.2} Ca_{40} Na_{16} Al_{96} Si_{96} O_{384} (CO)_{40}$	Illite-1 M	$K_{0.7} Al_2 (Si , Al)_4 O_{10} (OH)_2$
Barium Sulfite Hydrate	$Bax (SO_3)_z \cdot n H_2 O$	D-Sorbitol	$C_6 H_{14} O_6$
Magnesium Sulfate Hydrate	$Mg S_2 O_6 (H_2 O)_6$	Iron Sulfate	$Fe S O_3$
Faujasite	$(NH_4)_{5.92} Al_{66.43} Si_{139} O_{399.05} H_{36.89}$	Kaolinite 1 A	$Al_2 (Si_2 O_5) (OH)_4$
Potassium Hydrogen Phosphate	$K_2 (H P O_4)$	Titanium Oxide	$Ti O_2$
Sodium 2-hydroxyethanesulfonate	$C_2 H_5 Na O_4 S$	--	--
Ammonia Potassium Carbon	$(NH_3) K_3 C_{60}$	--	--

Fuente: Autor

La tabla 3 muestra los compuestos cristalinos presentes en cada una de las muestras de batumen, los nombres y fórmulas químicas de dichos compuestos, se encuentran escritos en la tabla, tal cual, como los reporta el equipo de DRX. El cuarzo (SiO_2) y la moscovita se encuentran en todas las muestras de batumen. Todos los compuestos reportados son cristalinos, lo cual indica que el batumen posee un grado de cristalinidad considerable. Estos resultados concuerdan con lo encontrado en el análisis elemental (FRX), ya que el compuesto mayoritario es el SiO_2 seguido del Al_2O_3 , cuyos elementos hacen parte del cuarzo y de la moscovita respectivamente.

Adicionalmente, los resultados indican que la parte amorfa proveniente de resinas, ceras y secreciones es muy poca.

5.3 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier FTIR

La espectroscopia infrarroja (IR) se utiliza para analizar las características vibracionales de las moléculas, dentro de las muestras analizadas por esta técnica, se encuentran algunos tipos de suelo [79, 80], ceras obtenidas de diferentes especies de abejas [21] y resinas naturales [81, 82]; las cuales son de utilidad para comparación con nuestro estudio, dada la composición del batumen. El análisis infrarrojo permitió corroborar la presencia de compuestos inorgánicos determinados por FRX y reportados en la tabla 1. Los espectros infrarrojo se muestran en la figura 15 y las señales características en la tabla 4. Los espectros experimentales de los diferentes compuestos mayoritarios (tabla 1, concentración mayor a 1%) se compararon con los teóricos, que se obtuvieron de la base de datos de la NIST (*National Institute of Standards and Technology*) y de diferentes artículos científicos [109-116].

Tabla 4. Picos característicos de los compuestos principales obtenidos en FRX

Numero	Compuesto	número de onda
1	SiO ₂	3000-2800
2		2800-2750
3		1250-900
4	Al ₂ O ₃	330-320
5	Fe ₂ O ₃	610-500
6		500-420
7		420-300
8	TiO ₂ -KO ₂	3730-3680
9		3680-3600
10		2200-2120
11	CaO	1620-1580
12		1500-1440
13		1320-1300
14	MgO	3500-3410
15		1665-1200
16	P ₂ O ₅	1200-800
17	Na ₂ O	1200-800
18		600-400
19	SO ₃	1388-1382
20		1372-1365

21		530-524
22	MnO	1200-800
23		1400-1375
24		1645-1600
25		1200-800
26	ZrO ₂	1400-1250

Fuente: Autor

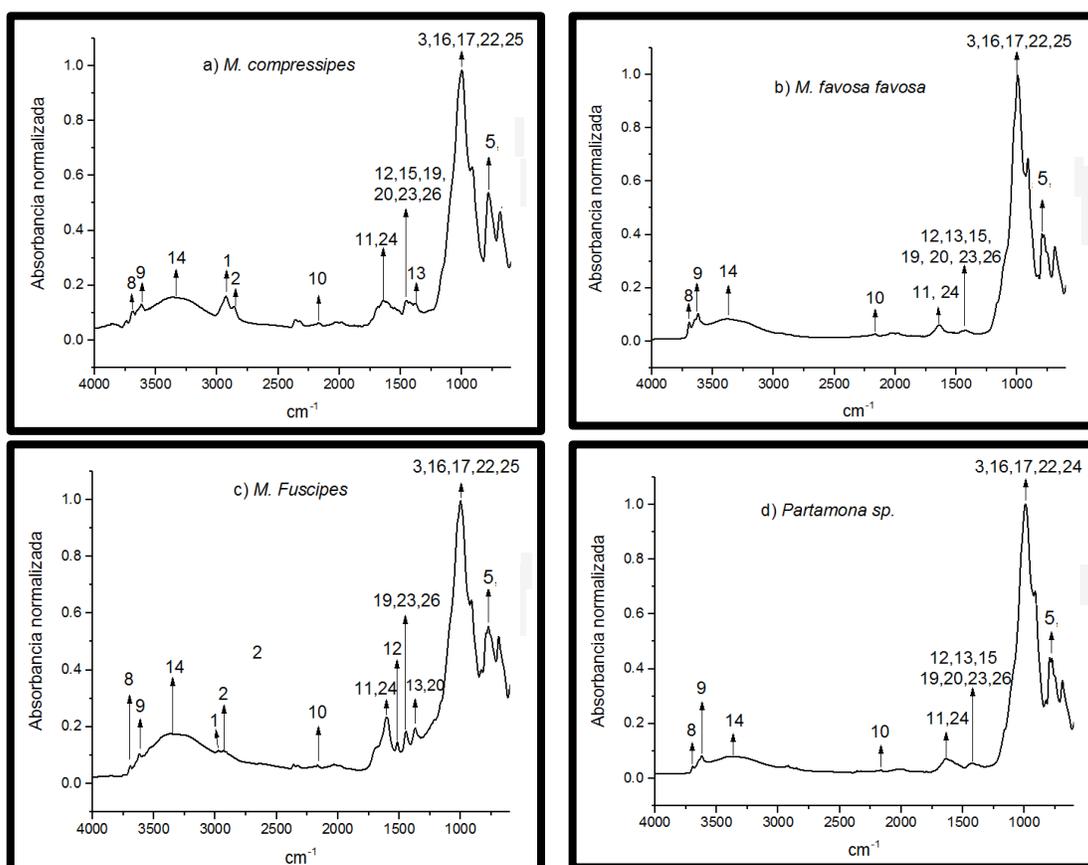


Figura 15. Espectros FTIR-ATR de las muestras de batumen.

La numeración de las señales en los espectros, corresponde a la expuesta en la tabla 3. Fuente: Autor

En el rango de 600 a 1.200 cm^{-1} se encuentran los picos de los compuestos mayoritarios (SiO_2 , Fe_2O_3). Las muestras de batumen presentan casi en su totalidad las señales incluidas en la tabla 4, pero debido al solapamiento de algunas no se pudo detectar específicamente las siguientes bandas: 4 (Al_2O_3), 6, 7 (Fe_2O_3), 18 (Na_2O) y 21 (SO_3); las cuales, están fuera del rango analizado. Sin embargo, estos compuestos presentan sus otras bandas características.

Tabla 5 Bandas características FTIR de compuestos orgánicos

Numero	Enlace	Vibración	Numero de onda (cm ⁻¹)
1	CSP ₃ -H	Estiramiento	2975-2880
2	CSP ₃ -H	Tijera	1450-1470
3	Csp ₂ -H	Estiramiento	3000
4	C=C	Estiramiento	1670-1640
5	O-H	Tensión	3600-3200
6	C-O	Tensión	1200-1050
7	O-H	Libre	3640-3620
8	C=O	Estiramiento	1750-1735
9	C=O	Estiramiento en α,β -no saturados	1730-1717
10	C=O	Estiramiento de esteres arílicos	1730-1717
11	F-C=O	Estiramiento C=O	1850
12	Br-C=O	Estiramiento C=O	1810
13	I-C=O	Estiramiento C=O	1795
14	C=O	Estiramiento primario	1690
15	N-H primarias	Estiramiento dos bandas	3500
16	N-H primarias	Deformación	1620-1590
17	C=O	Estiramiento secundario	1700-1670
18	N-H secundarias	Estiramiento una banda	3320-3140
19	N-H secundarias	Deformación	1550-1510
20	C-Cl	Estiramiento	800-600
21	C-Br	Estiramiento	600-500

Fuente: Autor

Teniendo en cuenta que las abejas adicionan materiales como resinas, secreciones y cera al batumen se analizaron los espectros para determinar las funciones de compuestos orgánicos presentes en la muestras, debido a la cantidad de señales, se realizó la primera derivada de la señal que se comparó con lo reportado en la tabla 5.

En la muestra de batumen, proveniente del nido de la especie *M. compressipes*, no se presentan los picos 14, 15 y 16 de la tabla 5, los cuales indican la presencia de amidas primarias; sin embargo, se encuentran los demás picos, que indican la presencia de alcanos, alquenos, alcoholes, esteres, halogenuros ácidos, amidas secundarias y compuestos halogenados. En el caso del batumen de *M. favosa*

favosa, se encuentran las bandas 4, 5, 6, 7, 20 y 21 (tabla 5), las cuales indican la presencia de alquenos, alcoholes y compuestos halogenados en la muestra.

Por otra parte, el batumen de *M.fuscipes* no presenta los picos 8, 9 10 y 18 (tabla 5), mostrando con los restantes que la muestra contiene alcanos, alquenos, alcoholes, halogenuros acido de flúor, amidas primarias, secundarias y compuestos halogenados. Por último la muestra de la especie *Partamona* sp., exhibe los picos 1, 5, 6, 7, 20 y 21, los cuales dejan ver la presencia de alcanos, alcoholes y compuestos halogenados.

Al realizar la comparación de los resultados obtenidos para las cuatro muestras de batumen, con la composición orgánica reportada en la literatura para muestras de algunos suelos, se encuentran algunas semejanzas; como por ejemplo, la presencia de: N-H y O-H (3380 cm^{-1}), C-H ($2930, 1420\text{ cm}^{-1}$), C=O (1650 cm^{-1}), C-N y C=C (1520 cm^{-1}), C-O (1018 cm^{-1}) [21, 79]. Estas similitudes pueden variar, pues dependen de diversos factores, entre ellos: composición del suelo del cual las especies tomen los materiales para la elaboración del batumen, las secreciones propias que cada especie adiciona a esta mezcla; la cual a su vez, se relaciona con la alimentación de las abejas, que depende de la fauna y riqueza floral que exista a los alrededores del nido.

Se realizó un dendograma o análisis cluster con los resultados obtenidos para compuestos orgánicos representativos que se encuentran en la tabla 6 (figura 16), encontrando similitudes entre *M. favosa favosa* y *Partamona* sp., y entre *M. fuscipes* y *M. compresipes* tal como se observó también con los compuestos inorgánicos.

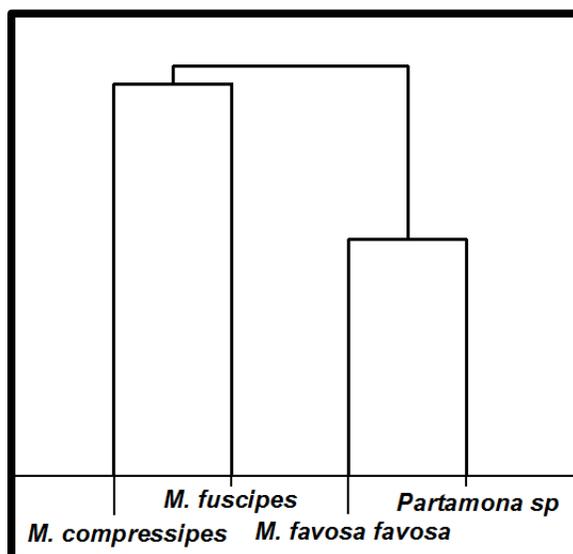


Figura 16. Cluster de las muestras de batumen, según sus compuestos orgánicos

Fuente: Autor

En la figura 17 se pueden observar las diferencias y similitudes mencionadas anteriormente: todos los espectros presentan los picos representativos de SiO_2 , Fe_2O_3 (picos 3 y 5 de la tabla 4), así como los característicos de los compuestos TiO_2 , KO_2 (picos 8, 9, 10 de la tabla 4). En el rango de 1.200 cm^{-1} a 1.800 cm^{-1} , se observa una variación en los picos de las cuatro muestras, debido al cambio composicional de CaO , MgO , SO_3 , MnO y ZrO_2 .

Debido a que cada muestra presenta tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, se realizó un dendrograma o análisis cluster para las cuatro muestras de batumen incluyéndolos (Figura 18), encontrando que *M. favosa favosa* y *Partamona sp*. son similares entre sí aun cuando sus lugares de procedencia son diferentes. *M. compressipes*, presentó la mayor diferencia con respecto a las demás. Estos resultados parecen indicar que el batumen fabricado por las diferentes especies no depende del lugar en el cual se encuentre el nido.

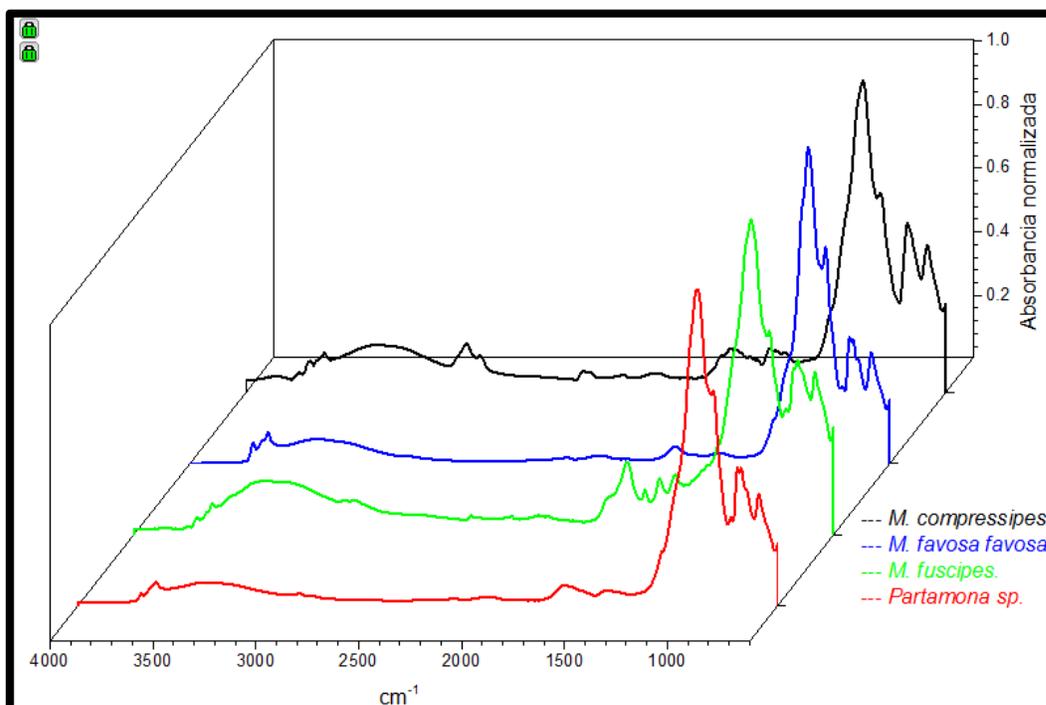


Figura 17. Espectros FTIR-ATR. Comparación de las cuatro especies

Fuente: Autor

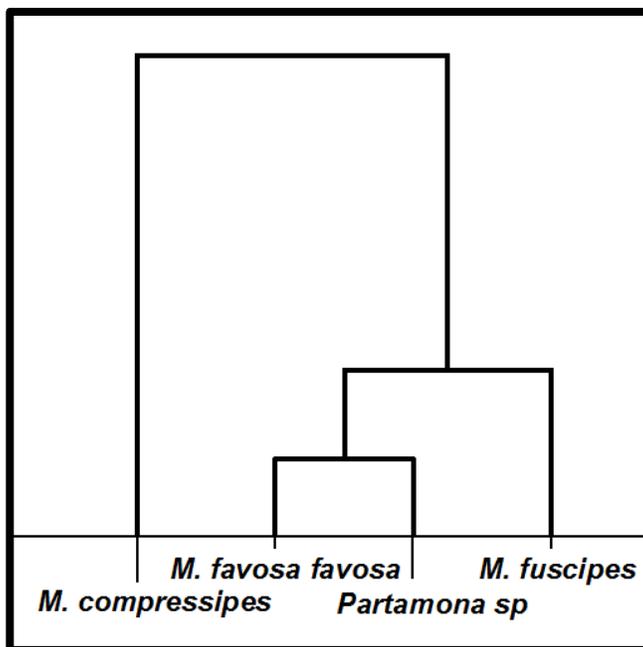


Figura 18. Cluster de compuestos orgánicos e inorgánicos de las cuatro especies

Fuente: Autor

5.4 Análisis Térmico

5.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).

En este análisis se observa cómo cambia el peso de la muestra de manera continua en función del tiempo o la temperatura, como la masa es un atributo fundamental de un materia, si hay un cambio de masa se puede deber a un cambio químico o físico [43]. Como se mencionó en la introducción, no hay estudios previos de análisis de batumen; por lo cual, teniendo en cuenta la composición del mismo, los antecedentes más próximos son los análisis realizados en suelos [54, 55], ceras [21, 56] y resinas naturales [57, 58]. En la tabla 6 se dan a conocer los resultados obtenidos, en cuanto a las pérdidas de peso, en el rango de temperatura correspondiente y sus respectivas desviaciones estándar.

Tabla 6. Características termogravimétricas de las cuatro especies

Especie	Características			
	Pérdidas	Temperatura inicial (°C) ± desviación	Temperatura final (°C) ± desviación	% pérdida peso ± desviación
<i>M. fuscipes</i>	1	25,56 ± 5,04	141,53 ± 6,34	3,38 ± 1,18
	2	202,20 ± 11,07	330,03 ± 10,69	4,75 ± 0,51
	3	327,9 ± 12	804,81 ± 10,95	10,95 ± 2,22
	4	804,81 ± 10,95	1197,41 ± 1,65	2,71 ± 2,19
<i>M. favosa favosa</i>	1	27,52 ± 5,12	168,65 ± 7,41	3,58 ± 1,62
	2	223,9 ± 9	337,05 ± 30,32	1,56 ± 0,70
	3	337,05 ± 30,32	603,72 ± 18,85	5,14 ± 0,45
	4	603,72 ± 18,85	802,56 ± 10,53	1,37 ± 0,59
	5	802,56 ± 10,53	1199,58 ± 2,41	1,45 ± 1,01
<i>M. compressipes</i>	1	25,08 ± 6,37	144,17 ± 15,75	2,04 ± 0,42
	2	208,68 ± 4,76	366,17 ± 17,17	7,31 ± 1,35
	3	366,17 ± 17,17	601,5 ± 13,49	5,45 ± 1,56
	4	601,5 ± 13,49	800,8 ± 24,32	1,30 ± 0,63
	5	800,8 ± 24,32	1200,66 ± 3,96	1,90 ± 1,86
<i>Partamona sp.</i>	1	22,41 ± 3,63	132,88 ± 6,78	3,56 ± 0,57
	2	194,49 ± 2,01	375,87 ± 4,10	5,70 ± 0,39
	3	375,87 ± 4,10	606,38 ± 5,44	5,32 ± 0,39
	4	606,38 ± 5,44	796,32 ± 19,75	2,18 ± 0,62
	5	796,32 ± 19,75	1193,89 ± 10,09	2,86 ± 0,75

Fuente: Autor

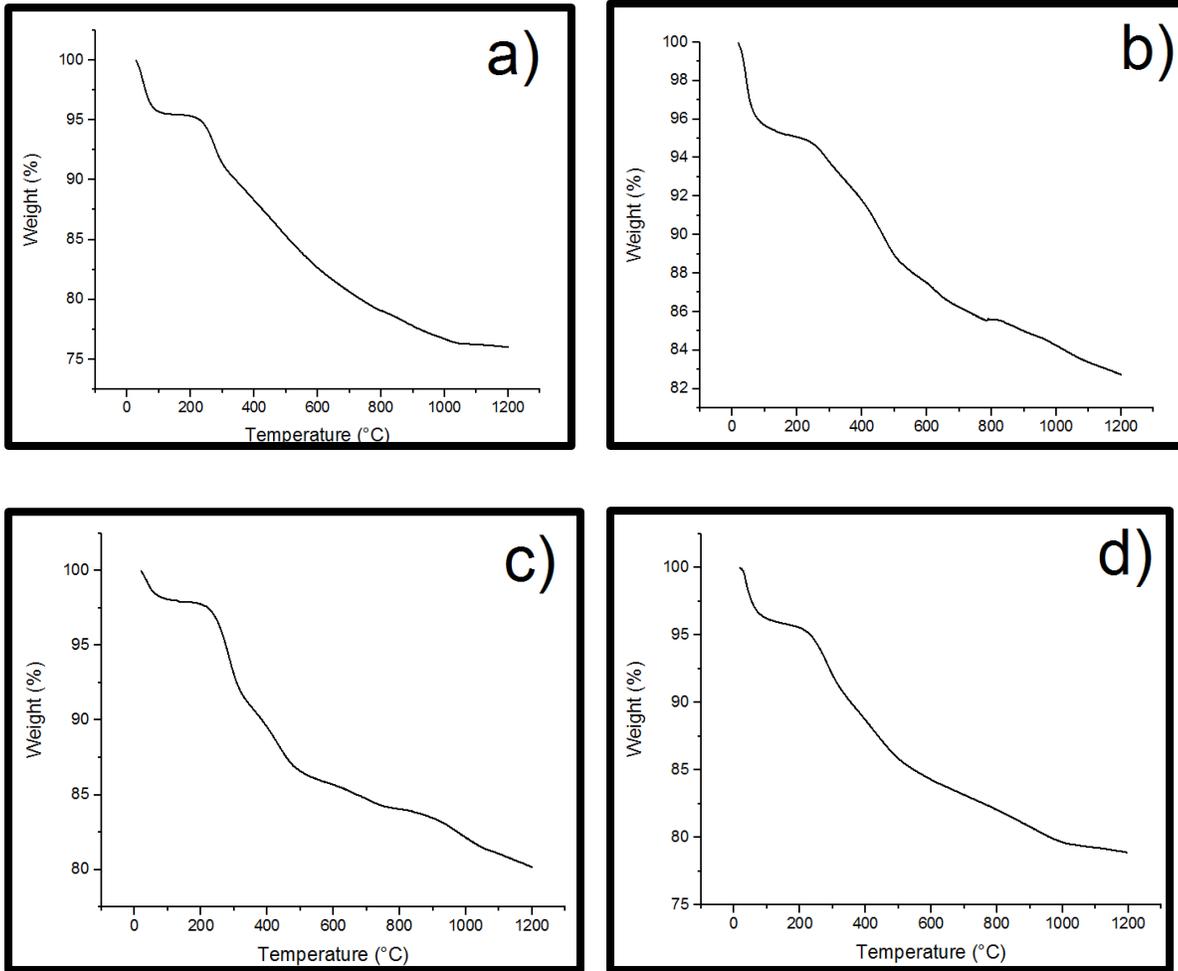


Figura 19. Termogramas de las cuatro especies a) *M. fuscipes* b) *M. favosa favosa* c) *M. compressipes* d) *Partamona sp.*

Fuente: Autor

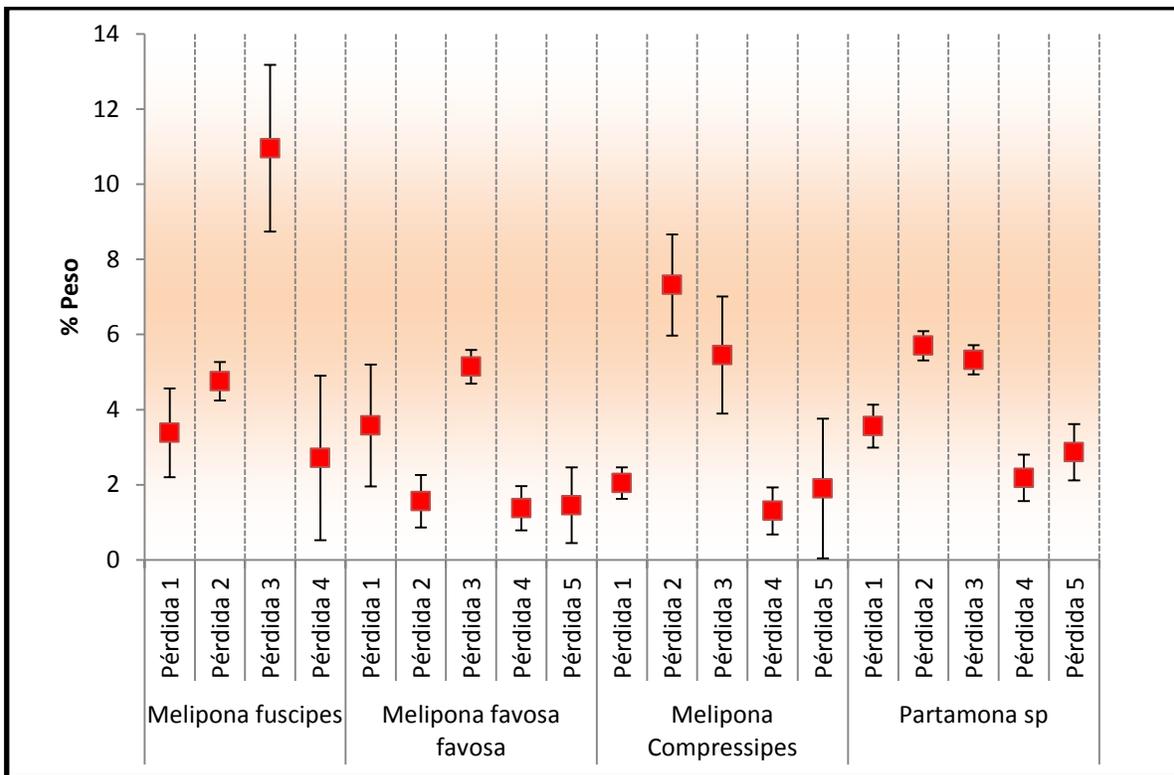


Figura 20. Diagrama de caja y bigotes para los porcentajes de peso

Fuente: Autor

Un análisis de varianza realizado a los datos obtenidos, mostró que no existen diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) entre los porcentajes de humedad de las diferentes muestras, con un nivel del 95,0% de confianza; por lo cual la humedad no es un parámetro que permita su diferenciación. Por otra parte, se encontró que no existen diferencias estadísticamente significativas ($P > 0,05$), en las pérdidas 1, 4 y 5 y sí la hay ($P < 0,05$) en las pérdidas 2 y 3, con un nivel del 95,0% de confianza.

La primera pérdida de masa corresponde a la humedad y está presente en las 4 muestras analizadas en un rango de temperatura de 22 a 168 °C, con un porcentaje de pérdida de: $3,38 \pm 1,18$ (*M. fuscipes*); $3,58 \pm 1,62$ (*M. favosa*), $2,04 \pm 0,42$ (*M. compressipes*) y $3,56 \pm 0,57$ (*Partamona sp.*). Algunos materiales como el cemento y el adobe, presentan humedades relativamente altas (~20%) comparadas con las arrojadas en este estudio para batumen; sin embargo, en los últimos años, se ha trabajado en estos materiales y en sus mezclas obteniendo humedades de ~2% en algunos casos, lo cual favorece su uso en la construcción dada la relación de la humedad con la transferencia de calor [9, 49]. El contenido de humedad, es considerado un factor importante en cuanto a la capacidad de transmitir calor, que

variará con el grado de saturación del mismo; con un grado más alto de saturación el calor se transmitirá a un ritmo más rápido [9, 117, 118], esto nos indica que el batumen fabricado por estas especies no transmite el calor fácilmente, lo cual lo hace un buen material de construcción.

Las pérdidas intermedias (195-800°C) de masa corresponden a la deshidroxilación y descarboxilación de los compuestos orgánicos presentes que se muestran en la tabla 6 [69, 119]. Por lo anterior, la pérdida total correspondiente a la materia orgánica para las diferentes muestras analizadas fue de $15,65 \pm 1,95$ (*M. fuscipes*), $8,07 \pm 1,15$, *M. favosa favosa*, $14,08 \pm 1,8$ (*M. compressipes*) y $13,21 \pm 1,16$ (*Partamona* sp.), esto concuerda con lo reportado en literatura para componentes de los suelos [66, 120, 121]. Después de 800°C, la pérdida de masa es debida a los compuestos inorgánicos.

5.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Como se mencionó anteriormente, esta técnica mide el flujo de calor dentro y fuera de una muestra y un material de referencia, en función de la temperatura. Dado que el batumen tiene una composición variada, dentro de la cual hay componentes como barro, piedra, propóleo, resinas, cera y otras sustancias que las abejas producen, se compararon los resultados obtenidos por algunos reportados por otros autores que han utilizado muestras como suelos [66], ceras [21] y resinas naturales [70]. En la tabla 7 y la figura 21, se dan los resultados obtenidos mediante esta técnica para las diferentes muestras de batumen, en ellas puede observarse la presencia de dos eventos térmicos, el primero endotérmico ($39,41 \pm 8,47$ – $195,78 \pm 1,71$) y el segundo exotérmico ($195,78 \pm 1,71$ - $804,22 \pm 16,4$).

Tabla 7 Resultados análisis DSC

Especie	Características				
	Pico	Temperatura inicial (°C)	Temperatura media (°C)	Temperatura a final (°C)	Entalpa (J/g)
<i>M. fuscipes</i>	1	$40,59 \pm 3,62$	$100,31 \pm 24,48$	$195,85 \pm 1,29$	220.13 ± 68.60
	2	$195,85 \pm 1,29$	$560,75 \pm 52,59$	$803,92 \pm 3,71$	13272 ± 2102.74
<i>M. favosa favosa</i>	1	$39,41 \pm 8,47$	$82,03 \pm 37,04$	$195,85 \pm 1,87$	318.43 ± 36.58
	2	$195,85 \pm 1,87$	$545,87 \pm 8,82$	$804,22 \pm 16,4$	18793 ± 3040.57
<i>M. compressipes</i>	1	$39,61 \pm 15,06$	$96,24 \pm 30,56$	$195.78 \pm 1,71$	396.6 ± 100.61
	2	$195.78 \pm 1,71$	$575,1 \pm 25,66$	$802,89 \pm 4,09$	19475.66 ± 4403.87
<i>Partamona</i> sp.	1	$39,54 \pm 8,85$	$90,98 \pm 24,38$	$196,54 \pm 1,13$	$352.23 \pm 73,67$
	2	$196,54 \pm 1,13$	$588,34 \pm 26,41$	$801,69 \pm 1,85$	24613.66 ± 8390.99

Fuente: Autor

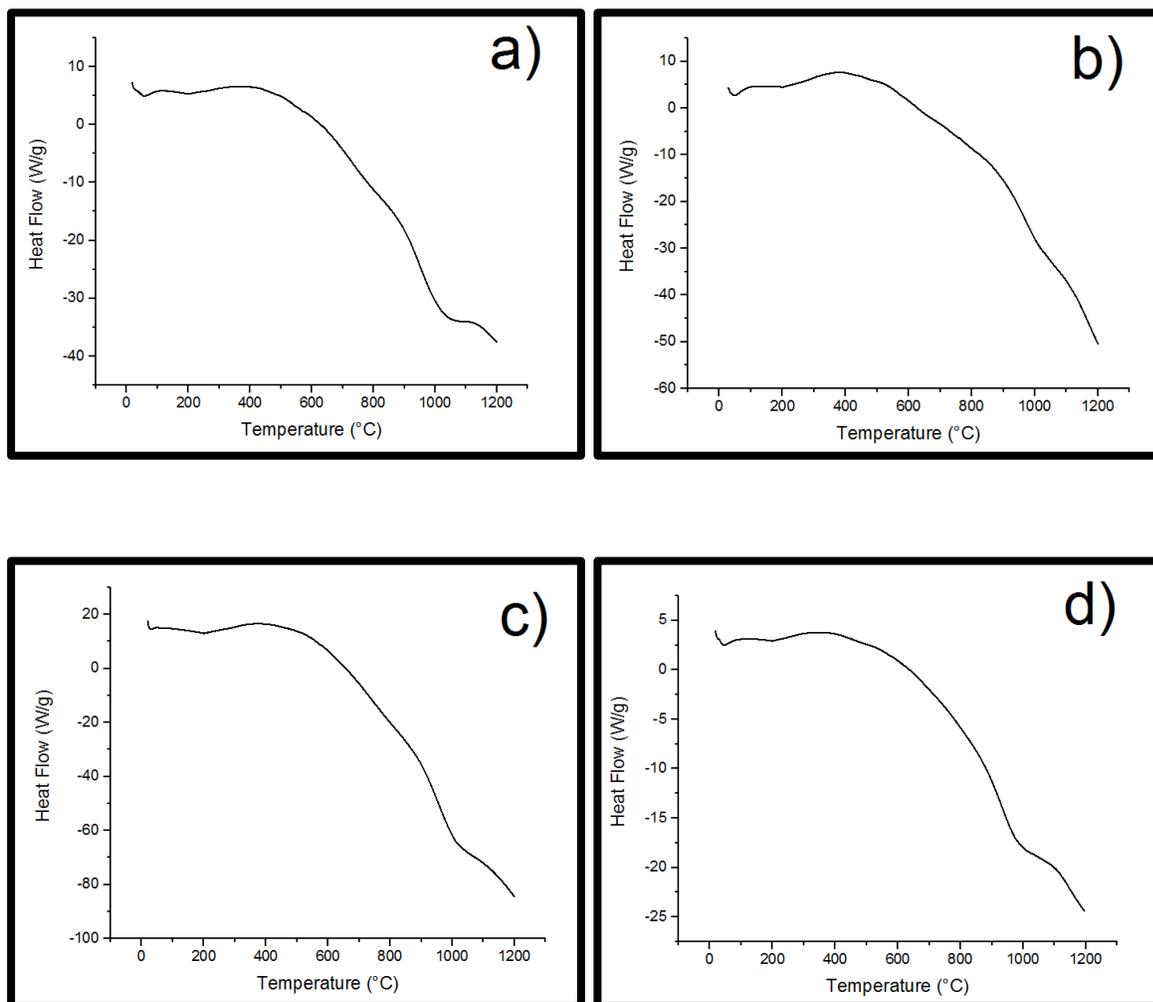


Figura 21. Termogramas (DSC) de las cuatro especies: a) *M. fuscipes* b) *M. favosa favosa* c) *M. compressipes* d) *Partamona* sp.

Fuente: Autor

El primer pico (tabla 7) está asociado con la humedad de cada una de las muestras, lo cual se complementa y corrobora con los datos obtenidos en TGA (tabla 6), y con lo reportado en literatura para suelos (40 a 150°C) [54]. El segundo pico está relacionado con la pérdida de la materia orgánica (ceras, resinas y secreciones) [21, 54, 70]. Los valores de entalpía se encuentran entre 13272 J/g y 24614 J/g, siendo el menor de *M. fuscipes* y el mayor de *Partamona* sp., las otras dos especies presentan valores similares. A temperaturas mayores de 800 °C, se empieza a presentar la fusión de los diferentes minerales, pero como se observa en la figura 19 y teniendo en cuenta que la máxima temperatura que el equipo registra es 1500°C [122]; en la corrida realizada, los minerales no han completado su fusión y por lo tanto no se tiene una línea base para poder determinar la entalpía asociada a esta transición.

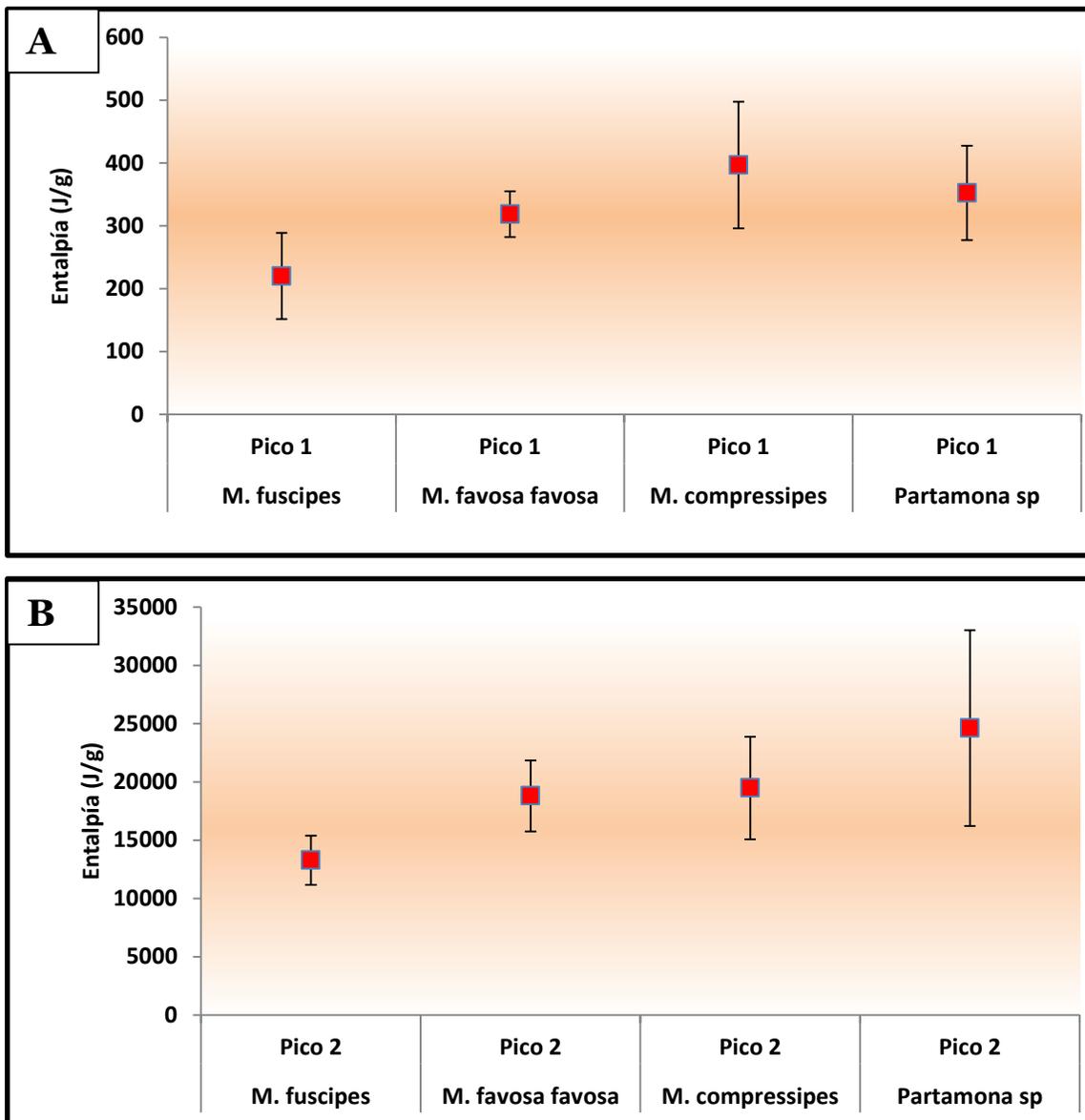


Figura 22 . Diagrama de caja y bigotes para las entalpías calculadas en el análisis DSC de las cuatro especies de batumen.

Fuente: Autor

Al realizar un análisis de varianza ANOVA a los resultados obtenidos, se encontró que existen 2 grupos homogéneos en las entalpías 1 y 2: fuscipes-favosa-compressipes y favosa-compressipes-partamona, no existiendo diferencias estadísticamente significativas entre los integrantes de un grupo ($p > 0,05$), pero si entre los dos grupos ($p < 0,05$), con un 95% de confianza.

6. CONCLUSIONES

El análisis elemental (FRX) permitió determinar que los componentes mayoritarios presentes en todas las especies fueron (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3), y por consiguiente los metales que los conforman. Un análisis de varianza (ANOVA) realizado a estos resultados, mostró que existen diferencias estadísticamente significativas entre las cantidades de los compuestos y elementos presentes en cada muestra ($P < 0,05$).

Los análisis mediante DRX mostraron que el batumen contiene varios compuestos cristalinos, lo cual indica que posee un grado de cristalinidad considerable; además, su parte amorfa proveniente de resinas, ceras y secreciones.

Mediante FRX se encontró que los principales componentes inorgánicos del batumen, son la alúmina, algunos silicatos y óxidos férricos, los cuales también son principales componentes de materiales como la arcilla. Las bandas características de estos compuestos inorgánicos en el infrarrojo, se observaron en el espectro obtenido mediante FTIR, siendo las bandas restantes, debidas a la presencia de algunos compuestos orgánicos en el batumen: alcanos, alquenos, alcoholes, esterres, halogenuros ácidos, amidas primarias, secundarias y compuestos halogenados.

Las muestras de batumen presentan similitud con la composición orgánica reportada para algunas muestras de suelos, que incluyen la presencia de: N-H y O-H (3380 cm^{-1}), C-H ($2930, 1420 \text{ cm}^{-1}$), C=O (1650 cm^{-1}), C-N y C=C (1520 cm^{-1}), C-O (1018 cm^{-1}).

Gracias a los resultados obtenidos mediante FRX, DRX y FTIR, se concluye que el material de construcción (batumen) obtenido de nidos de la especie *M. favosa favosa* es similar en cuanto a su composición, al de la especie *Partamona sp*, estos dos en conjunto muestran una cercanía con *M. fuscipes* y su mayor diferencia con *M. compressipes*. Estos resultados muestran que la composición de este material no solo depende de la abeja que lo elabora (los más similares son de especies diferentes).

Las muestras de batumen presentan cuatro pérdidas de masa en el rango de $22,41 \pm 3,63$ °C a $1200,66 \pm 3,37$ °C, la primera ($22,41 \pm 3,63$ °C – $168,65 \pm 7,41$ °C) se relaciona con la evaporación del agua, las otras tres con la degradación de compuestos orgánicos (195-800°C) e inorgánicos (> 800°C).

El contenido de humedad en un material está directamente relacionado con la transferencia de calor del mismo, a mayor saturación la transferencia es más alta. No existen diferencias estadísticamente significativas en los contenidos de humedad de las cuatro especies ($p > 0,05$): $3,38 \pm 1,18$ (M. fuscipes), $3,58 \pm 1,62$ (M. favosa favosa), $2,04 \pm 0,42$ (M. compressipes) y $3,56 \pm 0,57$ (Partamona sp) y sus valores son bajos si se comparan con otros materiales, que pueden tener hasta el 20% de humedad. Estos valores, sugieren una gran capacidad para mantener el confort térmico dentro de sus nidos.

Las muestras de batumen presentan dos eventos térmicos, uno endotérmico en el rango de $39,41 \pm 8,47$ a $195,78 \pm 1,71$ y otro exotérmico en el rango de $195,78 \pm 1,71$ a $804,22 \pm 16,4$, relacionados con la evaporación de agua y la pérdida de la materia orgánica (ceras, resinas y secreciones), respectivamente.

Los compuestos presentes en las muestras de batumen de las especies *M. favosa*, *M. fuscipes*, *M. compressipes* y *Partamona*, muestran similitud con algunos presentes en materiales como el adobe; sin embargo, Existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre las cantidades de los mismos. Adicionalmente, las muestras presentan baja humedad y no existe diferencia significativa en este valor ($p > 0,05$), lo cual favorece las características del material en cuanto a la transferencia de calor. Por último, las muestras de batumen presentan un grado de cristalinidad considerable, dada su composición, lo que le confiere mayor dureza, rigidez y la necesidad de temperaturas altas para la deformación. Estas características hacen del batumen un material adecuado para la construcción.

7. RECOMENDACIONES

En el trabajo se logró la caracterización cualitativa de la materia orgánica, encontrando los grupos funcionales característicos presentes en el batumen proveniente de las cuatro especies de insectos, sin embargo, no se cuenta con el análisis cuantitativo de estos; por lo cual, se recomienda llevar a cabo este análisis mediante técnicas como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas o resonancia magnética nuclear.

Estudiar la relación entre la composición encontrada con algunas propiedades mecánicas, y con estos resultados proseguir a realizar mezclas entre ellos y otros materiales de similar composición como el bahareque y adobe, que permitan incentivar su utilización como material de construcción.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Heravi, G., T. Nafisi, and R. Mousavi, *Evaluation of energy consumption during production and construction of concrete and steel frames of residential buildings*. Energy and Buildings, 2016. **130**: p. 244-252.
2. Huang, J. and K.R. Gurney, *The variation of climate change impact on building energy consumption to building type and spatiotemporal scale*. Energy, 2016. **111**: p. 137-153.
3. Santamouris, M., *Cooling the buildings – past, present and future*. Energy and Buildings, 2016. **128**: p. 617-638.
4. Sierra-Pérez, J., et al., *Introducing eco-ideation and creativity techniques to increase and diversify the applications of eco-materials: The case of cork in the building sector*. Journal of Cleaner Production, 2016. **137**: p. 606-616.
5. Shukla, A., G.N. Tiwari, and M.S. Sodha, *Embodied energy analysis of adobe house*. Renewable Energy, 2009. **34**(3): p. 755-761.
6. Özçınar, Z., et al., *2nd Cyprus International Conference on Educational Research (CY-ICER 2013) Various Types of Earth Buildings*. Procedia - Social and Behavioral Sciences, 2013. **89**: p. 226-230.
7. Millogo, Y., M. Hajjaji, and R. Ouedraogo, *Microstructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks*. Construction and Building Materials, 2008. **22**(12): p. 2386-2392.
8. Serrano, S., C. Barreneche, and L.F. Cabeza, *Use of by-products as additives in adobe bricks: Mechanical properties characterisation*. Construction and Building Materials, 2016. **108**: p. 105-111.
9. Parra-Saldivar, M.L. and W. Batty, *Thermal behaviour of adobe constructions*. Building and Environment, 2006. **41**(12): p. 1892-1904.
10. Quagliarini, E., M. D'Orazio, and S. Lenci, *16 - The properties and durability of adobe earth-based masonry blocks*, in *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*. 2015, Woodhead Publishing: Oxford. p. 361-378.
11. Carmona, A., *Manual para productores sobre el manejo de las abejas sin aguijón*. Veracruz, in *Facultad de Medicina Veterinaria y ootecnia*. 2010, Universidad Veracruzana. p. 80.
12. Blitzer, E.J., et al., *Pollination services for apple are dependent on diverse wild bee communities*. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2016. **221**: p. 1-7.
13. Nantes, G., *Abejas silvestres y polinización*. Manejo Integrado de Plagas y Agroecología (Costa Rica), 2005. **75**: p. 7-20.
14. Palacios, E., *Estructura de la comunidad de abejas sin aguijón en tres unidades de paisaje del piedemonte llanero Colombiano (META, COLOMBIA)*, in *Biología*. 2004, Pontificia Universidad Javeriana. p. 87.
15. Michener, C.D., *The Bees of the world*. Second ed. ed. 2007.
16. Rodríguez, Y.C., *Contribución al conocimiento de las características fisicoquímicas y térmicas de mieles de siete especies de abejas sin aguijón presentes en Norte de Santander, Colombia, aplicando análisis multivariado*, in *Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Química, Maestría en Química*. . 2015, Universidad de Pamplona. p. 93.
17. Nantes, G., *Abejas corbiculadas de Colombia Hymenoptera: Apidae*. Universidad Nacional de Colombia, 2005: p. 156.
18. Almeida-Muradian, L., K. Martin Stramm, and L. Estevinho, *Efficiency of the FT-IR ATR spectrometry for the prediction of the physicochemical characteristics of*

- Melipona subnitida* honey and study of the temperature's effect on those properties Food Science & Technology, 2014. **49**: p. 188–195.
19. Ramón-Sierra, J.M., J.C. Ruiz-Ruiz, and E. de la Luz Ortiz-Vázquez, *Electrophoresis characterisation of protein as a method to establish the entomological origin of stingless bee honeys*. Food Chemistry, 2015. **183**: p. 43-48.
 20. Biluca, F.C., et al., *Physicochemical profiles, minerals and bioactive compounds of stingless bee honey (Meliponinae)*. Journal of Food Composition and Analysis, 2016. **50**: p. 61-69.
 21. Pinzon, F., et al., *Thermoanalytical and infrared spectroscopic investigations on wax samples of native Colombian bees living in different altitudes*. Engineering in life sciences, 2013. **13**: p. 520-527.
 22. Torres, A., W. Hoffmann, and I. Lamprecht, *Thermal investigations of a nest of the stingless bee *Tetragonisca angustula* Illiger in Colombia*. Thermochimica Acta, 2007. **458**(1–2): p. 118-123.
 23. Salazar, M.d.l.A.A., *Estructuración genética de *Partamona bilineata* (Hymenoptera: Apoidea) en el Corredor del Bosque Nuboso de Baja Verapaz, Guatemala*. , in *Facultad De Ciencias Químicas Y Farmacia*. 2015, Universidad De San Carlos De Guatemala. p. 80.
 24. James Gould, C.G., *Animal Architects: Building and the Evolution of Intelligence*. 2007: Basic Books.
 25. James L. Gould, C.G.G., *The Animal Mind*. 1999: Scientific American Library.
 26. Ko, F.K., *Engineering Properties of Spider Silk Fibers*, in *Natural Fibers, Plastics and Composites*, F.T. Wallenberger and N.E. Weston, Editors. 2004, Springer US: Boston, MA. p. 27-49.
 27. Mustapa, M.S., et al., *Thermal comfort and occupant adaptive behaviour in Japanese university buildings with free running and cooling mode offices during summer*. Building and Environment, 2016. **105**: p. 332-342.
 28. Lin, B., et al., *Evaluation and comparison of thermal comfort of convective and radiant heating terminals in office buildings*. Building and Environment, 2016. **106**: p. 91-102.
 29. Almeida, R.M.S.F., N.M.M. Ramos, and V.P. de Freitas, *Thermal comfort models and pupils' perception in free-running school buildings of a mild climate country*. Energy and Buildings, 2016. **111**: p. 64-75.
 30. Nishimura, K., H. Hondo, and Y. Uchiyama, *Derivation of energy-embodiment functions to estimate the embodied energy from the material content*. Energy, 1996. **21**(12): p. 1247-1256.
 31. Taylor, P., R.J. Fuller, and M.B. Luther, *Energy use and thermal comfort in a rammed earth office building*. Energy and Buildings, 2008. **40**(5): p. 793-800.
 32. Olukoya Obafemi, A.P. and S. Kurt, *Environmental impacts of adobe as a building material: The north cyprus traditional building case*. Case Studies in Construction Materials, 2016. **4**: p. 32-41.
 33. Torres, J.C.R., *El adobe y otros materiales de sistemas constructivos en tierra cruda: caracterización con fines estructurales*. Apuntes, 2012. **25**(2): p. 164-181.
 34. Rivero Bolaños, S., *El uso masivo de la tierra como material de construcción en Colombia* Revista de Estudios sobre Patrimonio Cultura, 2007. **20**(2): p. 354 - 363.
 35. Estadística, D.A.N.d. *Estadísticas de Cemento Gris - ECG*. 2016; Available from: <http://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/construccion/estadisticas-de-cemento-gris>.

36. Bravo, M., et al., *Durability performance of concrete with recycled aggregates from construction and demolition waste plants*. Construction and Building Materials, 2015. **77**: p. 357-369.
37. Silva, R.V., J. de Brito, and R.K. Dhir, *Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production*. Construction and Building Materials, 2014. **65**: p. 201-217.
38. Dilbas, H., M. Şimşek, and Ö. Çakır, *An investigation on mechanical and physical properties of recycled aggregate concrete (RAC) with and without silica fume*. Construction and Building Materials, 2014. **61**: p. 50-59.
39. Ossa, A., J.L. García, and E. Botero, *Use of recycled construction and demolition waste (CDW) aggregates: A sustainable alternative for the pavement construction industry*. Journal of Cleaner Production, 2016. **135**: p. 379-386.
40. Domínguez, A., et al., *Recycling of construction and demolition waste generated by building infrastructure for the production of glassy materials*. Ceramics International, 2016. **42**(14): p. 15217-15223.
41. Hemminger, W. and H. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. 2 ed. 2003: Alemania Springer. 298.
42. Skoog, D., F. Holler, and T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*. 5 ed. 2001. 1024.
43. Sandler, S.R., et al., *Experiment 15 - Thermogravimetric analysis*, in *Polymer Synthesis and Characterization*. 1998, Academic Press: San Diego. p. 108-119.
44. Krahnstöver, T., J. Plattner, and T. Wintgens, *Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA)*. Water Research, 2016. **101**: p. 510-518.
45. Xing, S., et al., *Characterization of the decomposition behaviors of catalytic pyrolysis of wood using copper and potassium over thermogravimetric and Py-GC/MS analysis*. Energy, 2016. **114**: p. 634-646.
46. Gheno, G., et al., *Determination of degradation kinetics of two polyester thermosetting powder coatings using TGA and colorimetric analysis*. Progress in Organic Coatings, 2015. **78**: p. 239-243.
47. Arenales Rivera, J., et al., *Thermal degradation of paper industry wastes from a recovered paper mill using TGA. Characterization and gasification test*. Waste Management, 2016. **47, Part B**: p. 225-235.
48. Essabir, H., et al., *Mechanical and thermal properties of hybrid composites: Oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene*. Mechanics of Materials, 2016. **98**: p. 36-43.
49. Flores Ledesma, A., et al., *Análisis químico elemental y de fases por medio de PIXE, DSC, TGA y DRX en MTA Angelus® y un cemento Portland blanco*. Revista Odontológica Mexicana, 2016. **20**(3): p. 187-192.
50. Gómez-Siurana, A., et al., *TGA/FTIR study of tobacco and glycerol-tobacco mixtures*. Thermochemica Acta, 2013. **573**: p. 146-157.
51. Gunasee, S.D., et al., *Pyrolysis and combustion of municipal solid wastes: Evaluation of synergistic effects using TGA-MS*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. **121**: p. 50-61.
52. Quan, C., N. Gao, and Q. Song, *Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. **121**: p. 84-92.

53. Lin, Y., et al., *Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA–FTIR analysis*. Energy Conversion and Management, 2016. **118**: p. 345-352.
54. Miyazawa, M., et al., *Gravimetric determination of soil organic matter*. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2000. **43**: p. 475-478.
55. Escudey, M., et al., *Differential thermogravimetric analysis of oxalate in hydrogen peroxide- treated allophanic soils*. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1999. **30**(7-8): p. 937-946.
56. Cavallaro, G., et al., *Thermal and dynamic mechanical properties of beeswax-halloysite nanocomposites for consolidating waterlogged archaeological woods*. Polymer Degradation and Stability, 2015. **120**: p. 220-225.
57. Favvas, E.P., et al., *Characterization of natural resin materials using water adsorption and various advanced techniques*. Applied Physics A, 2015. **119**(2): p. 735-743.
58. Tsanaksidis, C.G., et al., *Natural resins and their application in antifouling fuel technology: Part I: Improving the physicochemical properties of diesel fuel using natural resin polymer as a removable additive*. Fuel Processing Technology, 2013. **114**: p. 135-143.
59. Fortunato, A., *5 - DSC: history, instruments and devices A2 - Pignatello, Rosario*, in *Drug–Biomembrane Interaction Studies*. 2013, Woodhead Publishing. p. 169-212.
60. Li, L., et al., *Thermal analysis of melting and freezing processes of phase change materials (PCMs) based on dynamic DSC test*. Energy and Buildings, 2016. **130**: p. 388-396.
61. Majewsky, M., et al., *Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC)*. Science of The Total Environment, 2016. **568**: p. 507-511.
62. Yéo, D.P., et al., *DSC investigation of phase equilibria in the Bi-Pb-Sb system*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **101**: p. 316-322.
63. Pu, W., S. Pang, and H. Jia, *Using DSC/TG/DTA techniques to re-evaluate the effect of clays on crude oil oxidation kinetics*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015. **134**: p. 123-130.
64. Shamim, N., et al., *The glass transition of trinitrotoluene (TNT) by flash DSC*. Thermochemica Acta, 2015. **620**: p. 36-39.
65. Tomaszewska-Gras, J., *Rapid quantitative determination of butter adulteration with palm oil using the DSC technique*. Food Control, 2016. **60**: p. 629-635.
66. Plante, A.F., J.M. Fernández, and J. Leifeld, *Application of thermal analysis techniques in soil science*. Geoderma, 2009. **153**(1–2): p. 1-10.
67. Lopez-Capel, E., et al., *Use of thermogravimetry-differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions*. Soil Science Society of America Journal, 2005. **69**(1): p. 136-140.
68. Rosa, A.H., et al., *Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils*. Thermochemica Acta, 2005. **433**(1–2): p. 77-82.
69. Schnitzer, M. and I. Hoffman, *A Thermogravimetric Approach to the Classification of Organic Soils*¹. Soil Science Society of America Journal, 1966. **30**(1): p. 63-66.
70. Ruguo Zhang, H.Z., Zheng Zhang, Hua Zheng, Ying Feng, Wenwen Zhang., *Characterization of Five Natural Resins and Waxes*. Advanced Materials Research, 2012. **418-420**: p. 643-650.

71. Sandler, S.R., et al., *Experiment 14 - Infrared spectroscopy*, in *Polymer Synthesis and Characterization*. 1998, Academic Press: San Diego. p. 98-107.
72. Rubinson, K. and J. Rubinson, *Analisis Instrumental*. 2001. 872.
73. Özgenç, Ö., et al., *Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017. **171**: p. 395-400.
74. Stoch, P., et al., *Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016. **450**: p. 48-60.
75. Jiang, X., et al., *Determination of the acid values of edible oils via FTIR spectroscopy based on the OH stretching band*. *Food Chemistry*, 2016. **212**: p. 585-589.
76. Baysal, M., et al., *Structure of some western Anatolia coals investigated by FTIR, Raman, ¹³C solid state NMR spectroscopy and X-ray diffraction*. *International Journal of Coal Geology*, 2016. **163**: p. 166-176.
77. González-Muñoz, A., et al., *Rapid prediction of moisture content of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) flour by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*. *Journal of Cereal Science*, 2016. **71**: p. 246-249.
78. Freitas, R.P., et al., *Analysis of clay smoking pipes from archeological sites in the region of the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil) by FT-IR*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016. **163**: p. 140-144.
79. Margenot, A.J., et al., *Soil Analysis and Applications of IR Spectroscopy*, in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. 2016, Elsevier.
80. Viscarra Rossel, R.A., et al., *Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties*. *Geoderma*, 2006. **131**(1-2): p. 59-75.
81. Prati, S., et al., *Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011. **399**(9): p. 3081-3091.
82. Chen, J.-b., Q. Zhou, and S.-q. Sun, *Direct chemical characterization of natural wood resins by temperature-resolved and space-resolved Fourier transform infrared spectroscopy*. *Journal of Molecular Structure*, 2016. **1115**: p. 55-62.
83. Epp, J., *4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*, in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. 2016, Woodhead Publishing. p. 81-124.
84. Bhagath Singh, G.V.P. and K.V.L. Subramaniam, *Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash*. *Construction and Building Materials*, 2016. **124**: p. 139-147.
85. Elwej, R. and F. Hlel, *Hydrothermal synthesis, characterization by single crystal XRD, structural discussion and electric, dielectrical properties of (C₆H₉N₂)₂(Hg_{0.12}Zn_{0.88})Cl₄ hybrid compound*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016. **84**: p. 498-504.
86. Senthil Kumar, R. and P. Rajkumar, *Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses*. *Infrared Physics & Technology*, 2014. **67**: p. 30-41.
87. Silva, A.d.S., et al., *Structural and morphological characterization of Poly(o-ethoxyaniline) Emeraldine-salt form using FTIR, XRD, LeBail Method and SEM*. *Journal of Molecular Structure*, 2014. **1071**: p. 1-5.

88. Sanches, E.A., et al., *Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM*. Journal of Molecular Structure, 2013. **1036**: p. 121-126.
89. Tam, P.L., Y. Cao, and L. Nyborg, *XRD and XPS characterisation of transition metal silicide thin films*. Surface Science, 2012. **606**(3-4): p. 329-336.
90. Fedi, B., et al., *Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic dissolution*. Electrochimica Acta, 2016. **215**: p. 652-666.
91. Zhao, X., et al., *Surface characterization of corn stalk superfine powder studied by FTIR and XRD*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013. **104**: p. 207-212.
92. Scrivener, K.L., et al., *Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1541-1547.
93. Mitchell, L.D., J.C. Margeson, and P.S. Whitfield, e. Powder Diffraction, 2006. **21**(2): p. 111-113.
94. Singh, V. and H.M. Agrawal, *Qualitative soil mineral analysis by EDXRF, XRD and AAS probes*. Radiation Physics and Chemistry, 2012. **81**(12): p. 1796-1803.
95. Kahle, M., M. Kleber, and R. Jahn, *Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors*. Geoderma, 2002. **109**(3-4): p. 191-205.
96. Ensikat, H.J., et al., *Crystallinity of plant epicuticular waxes: electron and X-ray diffraction studies*. Chemistry and Physics of Lipids, 2006. **144**(1): p. 45-59.
97. Martínez, D.B.N., O. D. G.; González, A. J. B, *ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X*. REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, 2006. **38**(2): p. 790-793.
98. Chamorro, H.M., *Manual de Radioscopía*. 2008, Universitario, E. C., Ed.; (San Vicente) Alicante.
99. Ginés, M.G., *Utilización De Un Equipo Portátil De Fluorescencia De Rayos X Para El Estudio De Metales Pesados En Suelos: Puesta A Punto Y Aplicación A Vertederos*. 2010, Universidad de Alcalá.
100. Bado, S., et al., *The application of XRF and PIXE in the analysis of rice shoot and compositional screening of genotypes*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2016. **371**: p. 407-412.
101. Yang, T., X. Yao, and Z. Zhang, *Quantification of chloride diffusion in fly ash-slag-based geopolymers by X-ray fluorescence (XRF)*. Construction and Building Materials, 2014. **69**: p. 109-115.
102. Ytreberg, E., et al., *XRF measurements of tin, copper and zinc in antifouling paints coated on leisure boats*. Environmental Pollution, 2016. **213**: p. 594-599.
103. Towett, E.K., K.D. Shepherd, and G. Cadisch, *Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF)*. Science of The Total Environment, 2013. **463-464**: p. 374-388.
104. Towett, E.K., et al., *Total elemental composition of soils in Sub-Saharan Africa and relationship with soil forming factors*. Geoderma Regional, 2015. **5**: p. 157-168.
105. Chen, M., J. Lin, and S. Wu, *Potential of recycled fine aggregates powder as filler in asphalt mixture*. Construction and Building Materials, 2011. **25**(10): p. 3909-3914.

106. sivošević, T., I. Orlić, and I.B. Radović, *Long term fine aerosol analysis by XRF and PIXE techniques in the city of Rijeka, Croatia*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2015. **363**: p. 119-123.
107. Somers, V.S., et al., *The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites*. Talanta, 2004. **64**(1): p. 109-114.
108. Huang, T.C., 6.1 - *XRF: X-Ray Fluorescence*, in *Encyclopedia of Materials Characterization*. 1992, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 338-348.
109. Busca, G. and G. Ramis, *FT-IR study of the surface properties of K₂O-TiO₂*. Applied Surface Science, 1986. **27**(1): p. 114-126.
110. Yanagisawa, Y. and S.-i. Kashima, *Interaction of CO with CaO surfaces: A TPD and FTIR study*. Surface Science, 2000. **454-456**: p. 379-383.
111. Catteaux, R., et al., *Synthesis, characterization and bioactivity of bioglasses in the Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ system prepared via sol gel processing*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. **91**(12): p. 2420-2426.
112. Selvamani, T., et al., *Rectangular MgO microsheets with strong catalytic activity*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(3): p. 853-861.
113. Waclawska, I., M. Szumera, and J. Sułowska, *Structural characterization of zinc-modified glasses from the SiO₂-P₂O₅-K₂O-CaO-MgO system*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **666**: p. 352-358.
114. Givan, A., et al., *FTIR and computational studies of pure and water containing SO₃ species in solid argon matrices*. Journal of Molecular Structure, 2007. **830**(1-3): p. 21-34.
115. Harizanov, O., T. Ivanova, and A. Harizanova, *Study of sol-gel TiO₂ and TiO₂-MnO obtained from a peptized solution*. Materials Letters, 2001. **49**(3-4): p. 165-171.
116. Puthai, W., et al., *Effect of firing temperature on the water permeability of SiO₂-ZrO₂ membranes for nanofiltration*. Journal of Membrane Science, 2016. **497**: p. 348-356.
117. Janssen, H., J. Carmeliet, and H. Hens, *The influence of soil moisture transfer on building heat loss via the ground*. Building and Environment, 2004. **39**(7): p. 825-836.
118. Rees, S.W., Z. Zhou, and H.R. Thomas, *The influence of soil moisture content variations on heat losses from earth-contact structures: an initial assessment*. Building and Environment, 2001. **36**(2): p. 157-165.
119. Ptáček, P., et al., *Investigation of Subterranean Termites Nest Material Composition, Structure and Properties*. InTech, 2013: p. 519-549.
120. Karathanasis, A.D. and B.F. Hajek, *Revised Methods for Rapid Quantitative Determination of Minerals in Soil Clays*. Soil Science Society of America Journal, 1982. **46**(2): p. 419-425.
121. Bartenfelder, D.C. and A.D. Karathanasis, *A Differential Scanning Calorimetry Evaluation of Quartz Status in Geogenic and Pedogenic Environments*. Soil Science Society of America Journal, 1989. **53**(3): p. 961-967.
122. Instruments, T. *Equipo SDT-Q600 de TA Instruments*. 2016 [cited 2016; Available from: <http://www.tainstruments.com/q600/?lang=es>].