

## 1. INTRODUCCIÓN

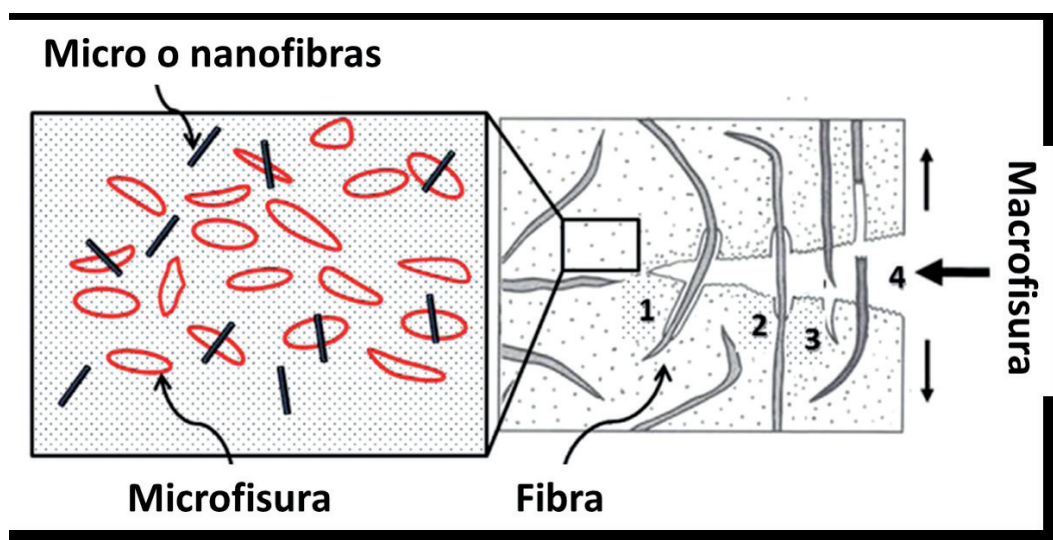
Los materiales cementantes presentan un comportamiento intrínsecamente frágil frente a esfuerzos de tracción. La principal ventaja derivada del uso de fibras como refuerzo de los materiales cementantes es la tenacidad adquirida por estos *composites* (compuestos formados a partir de dos o más materiales para obtener propiedades que no es posible extraer de los materiales originales) una vez que la matriz comienza a fisurarse (Bullard *et al.*, 2011).

Asimismo, el comportamiento mecánico de los *composites* de fibrocemento se ve influenciado por la microestructura de la matriz cementante en la zona de transición en las inmediaciones de los elementos celulósicos de refuerzo. En esta región, la microestructura de la matriz es considerablemente diferente de la microestructura obtenida lejos de la interfaz fibra-matriz (Santos; Teixeira y Savastano, Jr., 2017).

El primer *composite* a base de cemento Portland producido a escala industrial fue el cemento amianto. Este material sigue siendo utilizado y consumido en países en desarrollo, principalmente debido a su bajo costo y buen comportamiento mecánico (Bezerra *et al.*, 2006). Actualmente, las fibras celulósicas se emplean como refuerzo de

matrices frágiles a base de cemento por su coste reducido, su amplia disponibilidad, la baja demanda energética para su obtención, su carácter renovable y su nula toxicidad (Correia *et al.*, 2018a; Teixeira *et al.*, 2018). El uso de fibrocemento con refuerzos de origen celulósico es posible gracias a los avances tecnológicos alcanzados en la obtención de las materias primas (Pizzol *et al.*, 2014). Los productos de fibrocemento exentos de amianto reforzados con fibras celulósicas se emplean como elementos constructivos no estructurales y de espesor reducido, tales como tejas o paneles (paredes).

Las microfibras y nanofibras celulósicas están suscitando el interés de varios sectores industriales debido a sus diversas aplicaciones potenciales. Se cree que tanto la microcelulosa como la nanocelulosa son más eficaces como elementos de refuerzo en *composites* que sus equivalentes a macroescala, debido a las interacciones entre los elementos a nanoescala, al formar una red percollada conectada mediante enlaces por puente de hidrógeno (Nakagaito; Iwamoto y Yano, 2005). Los *composites* con una distribución por fibras, ya sea en la escala micro como en la nano, promueven características mecánicas únicas causadas por la adherencia de la fibra y la acción de arrancamiento (*pull-out*) que ocurre a través de finas múltiples microfisuras y fisuras (Figura 1).



**Figura 1.** Proceso esquemático de fractura en una microestructura de fibrocemento con diferentes escalas y mecanismos: (1) separación; (2) puente; (3) arrancamiento (*pull-out*) y (4) fibra fracturada. Basado en Coutts (1988) y Santos *et al.* (2017).

Las nanofibras de origen vegetal son una alternativa como refuerzo en materiales de matrices cementantes, ya que poseen ventajas adicionales a las mencionadas anteriormente como la abundancia mundial de este recurso, además de sus excelentes prestaciones tales como su baja densidad y su alta resistencia mecánica y rigidez (Correia *et al.*, 2016). Según Ardanuy *et al.* (2012), la elevada superficie específica de la celulosa nanofibrilada proporciona una buena conexión entre la matriz y la fibra. Además, el aumento de los grupos hidroxilo disponibles en la celulosa permite la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre la celulosa nanofibrilada y la matriz cementante. La Figura 2 muestra la elevada superficie específica de la celulosa nanofibrilada así como su capacidad de formar enlaces y mejorar la compacidad con las partículas de la matriz.

En composites cementantes reforzados con celulosa nanofibrilada y pulpa celulósica de eucalipto, producidos por succión y compactación hidráulica se verificó el aumento de ciertos parámetros mecánicos: módulo de rotura (MOR), módulo de elasticidad (MOE) y límite de proporcionalidad (LOP) al sustituir el 1% de la pulpa celulósica por nanofibras.

Onuaguluchi, Panesar y Sain (2014) produjeron pastas de cemento incorporando celulosa

nanofibrilada a partir de pulpa blanqueada de pino. Los resultados mostraron que las pastas reforzadas con un 0,1% de nanofibras aumentaron un 106% su resistencia a la flexión, y un 184% la absorción de energía, en comparación con las pastas sin nanofibras.

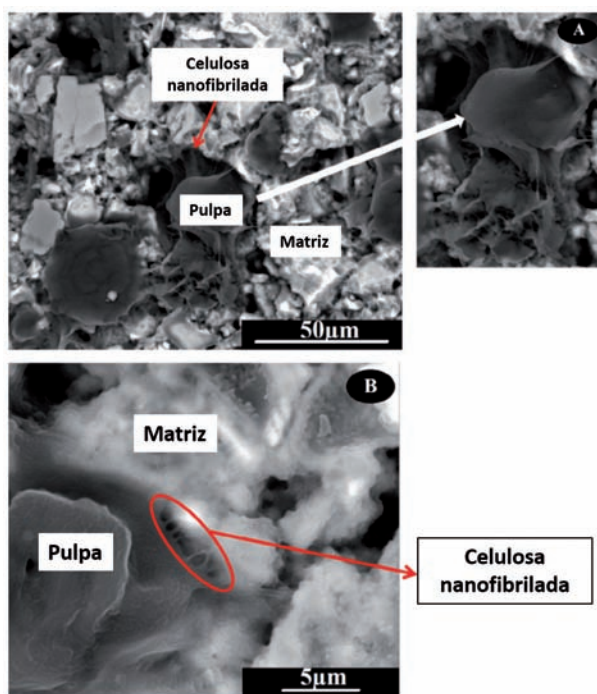
Los resultados de este trabajo muestran que el uso de fibras a escala nanométrica es efectivo para aumentar el rendimiento mecánico de composites con matrices de cemento. Además, en composites híbridos, mediante la combinación de dos o más fibras con diferentes características y escalas es posible producir un nuevo material, obteniéndose beneficios de cada fibra y mostrando una respuesta sinérgica (Banthia y Nandakumar, 2003). Así, se hace necesario investigar los efectos de los nano y microrrefuerzos en las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales de los composites cementantes.

### 1.1. Biomasa vegetal

La biomasa vegetal es una fuente abundante de recursos naturales que se puede presentar en forma de residuos industriales (serrín, virutas y tallos de frutas), agroindustriales (bagazo de la caña de azúcar, cáscara y paja de cereales) o como materia prima a partir de la desintegración mecánica del colmo, como es el caso del bambú (Soroushian *et al.*, 1994).

De acuerdo con Ramos (2001), los residuos agroforestales —subproductos derivados de los desdoblamientos primario y secundario de la explotación de la madera— y los residuos agrícolas —materiales procedentes de actividades asociadas al ciclo productivo de cultivos como la caña de azúcar y el arroz, entre otros— pueden utilizarse parcialmente como fuente de energía.

La generación y la acumulación de residuos no solo representan un serio problema económico, sino que supone un impacto medioambiental de grandes proporciones. De manera aproximada, se estima que en Brasil se generan anualmente cerca de 2,2 millones de toneladas de cáscara de arroz, veintitres millones de toneladas de residuos forestales (aserraderos) y más de sesenta millones de toneladas de bagazo de caña de azúcar, con un contenido de humedad variado. Sin embargo, ni siquiera todo este residuo, sumado a los derivados de otras actividades agroindustriales, se ha desperdiciado. El sector agrícola ya utiliza buena parte de estos materiales para la producción de energía en forma de vapor.



**Figura 2.** Micrografías de microscopia electrónica de barrido (MEB) de los composites híbridos a los veintiocho días (A) y tras doscientos ciclos de inmersión y secado (B), indicando las fibras y las uniones de la celulosa nanofibrilada con la matriz. Basado en Correia *et al.* 2018a.

Sin embargo, el porcentaje de residuos todavía por reaprovechar representa un problema socioeconómico complejo, agravado por la heterogeneidad de estos materiales de naturaleza lignocelulósica (Ramos, 2001).

### 1.2. Constitución de las fibras vegetales

Las células vegetales presentan una pared celular formada por microfibrillas de celulosa inmersas en una matriz que contiene polisacáridos no celulósicos, los hemicelulósicos y las pectinas (Figura 3). La microfibrila de celulosa tiene un diámetro entre 10 a 25 nm, lo que corresponde a hasta cien moléculas que se unen por medio de enlaces por puente de hidrógeno, y muestra una estructura ordenada, responsable de su cristalinidad y birrefringencia. La lignina es una macromolécula tridimensional amorfa asociada a la celulosa en la pared celular y cuya función es de conferir rigidez, impermeabilidad y resistencia (Kraus *et al.*, 2006).

### 1.3. Pulpa celulósica

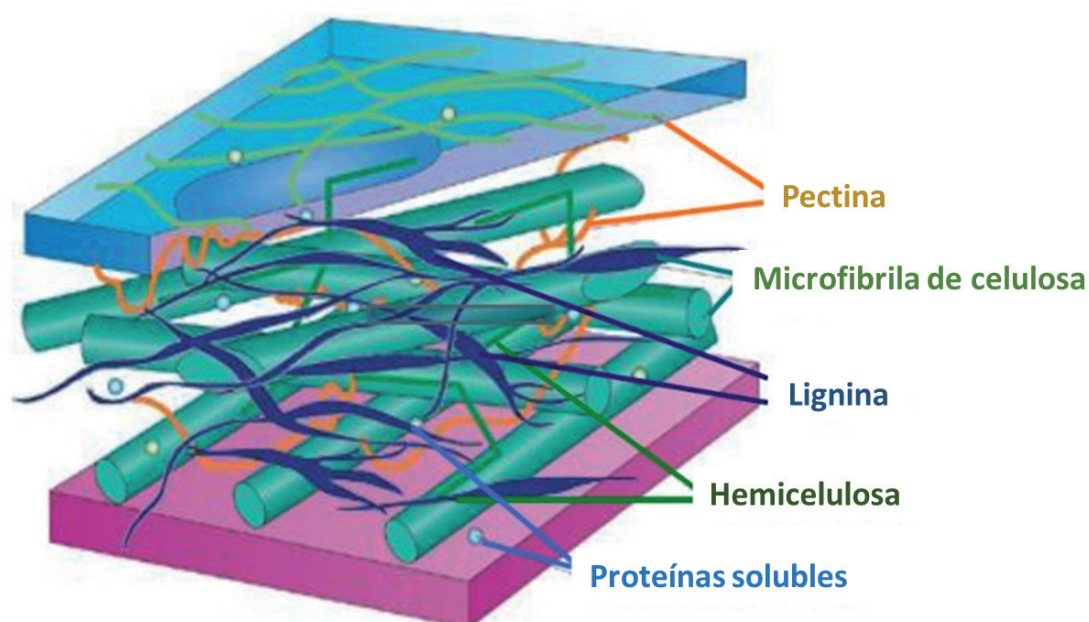
En el proceso mecánico de obtención de pulpa celulósica, las fibras se hacen pasar entre rulos o cilindros en presencia de agua para su desfibrilación. Durante el proceso químico se produce la cocción

de la materia prima con reactivos químicos a elevada temperatura y presión. El objetivo es la degradación y la disolución de las moléculas de lignina para obtener fibras individuales de celulosa (Henriksson y Teeri, 2009).

El *pulpeo* consiste en la individualización de las fibras celulósicas —normalmente producidas a partir de madera—, si bien se puede obtener utilizando otras materias primas lignocelulósicas. El pulpeo es la técnica más importante para la conversión de los materiales lignocelulósicos y tiene como objetivo principal la obtención de celulosa. Los procesos de separación de los componentes de materiales lignocelulósicos pueden ser físicos, químicos, biotecnológicos o una combinación de todos ellos (Cápek-Ménard *et al.*, 1992; Kokta; Ahmed, 1992; Abdul Khalil; Bhat y Ireana Yusra, 2012).

La pulpa de eucalipto presenta fibras cuyas longitudes oscilan entre 0,5 y 3,0 mm. Mediante el uso de fibras es posible obtener una mayor densidad de fibras en masa o en volumen y, por lo tanto, se consigue reducir las áreas sin fibras, es decir, la distancia entre elementos de refuerzo. Adicionalmente, cuanto menor es la longitud de la fibra (lo que generalmente está relacionado con una menor *razón de aspecto*), se consigue una mejor dispersión (Tonoli *et al.*, 2009).

En composites cementantes las pulpas celulósicas se utilizan tanto como refuerzo a escala micrométrica



**Figura 3.** Ilustración del modelo de pared celular con complejo lignocelulósico (Sticklen, 2008).



como para favorecer el refino de la matriz. Tradicionalmente, en la producción industrial de fibrocemento mediante el proceso Hatschek, la pulpa celulósica se utiliza para formar una malla con el fin de retener las partículas de cemento durante la etapa de drenaje del agua (Tonoli *et al.*, 2009).

Otra ventaja de la utilización de pulpa celulósica como refuerzo de matrices cementantes deriva de la eliminación parcial de la lignina de la pared celular de las fibras. Esto contribuye a romper los enlaces de hidrógeno, aumentando así la rugosidad de la superficie de la fibra y, en consecuencia, la capacidad de adhesión entre fibra y matriz (Faruk *et al.*, 2012).

Para las industrias de fibrocemento sin amianto, la disponibilidad de las materias primas convencionales es una de las principales preocupaciones. Sin embargo, la obtención de materias primas alternativas que puedan sustituir a las tradicionales, tanto fibras como aglomerantes, implican un alto costo y un gran consumo de energía en su procesado. Otra de las inquietudes es la durabilidad de los productos. Las materias primas, además de ser apropiadas para las tecnologías de producción de fibrocemento sin amianto, deben evitar pérdidas en las prestaciones de los composites a lo largo del tiempo.

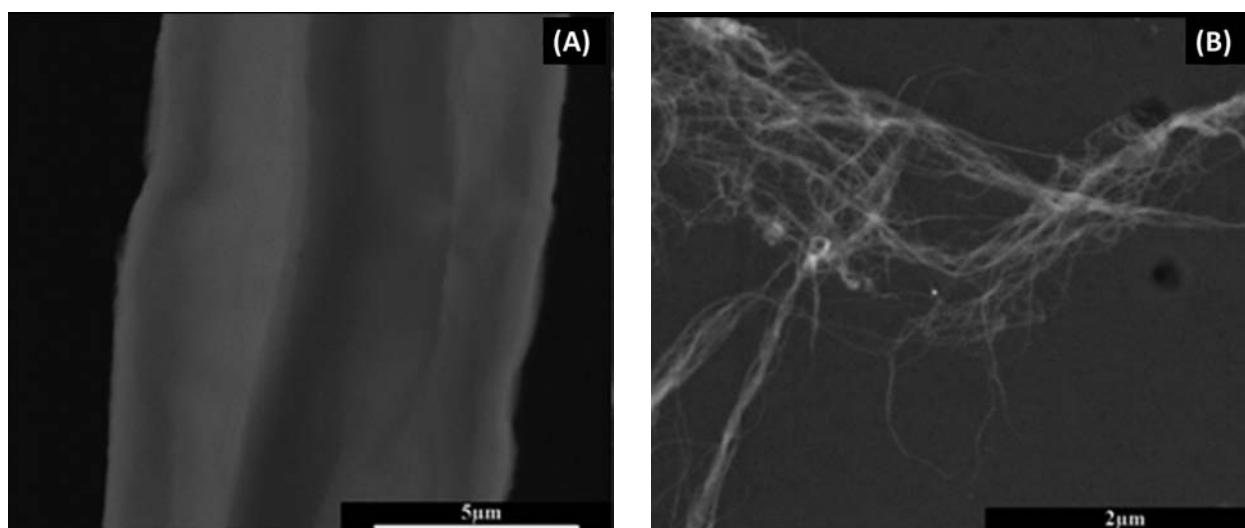
Finalmente, para avanzar en el uso de las fibras vegetales en composites a base de cemento es esencial realizar más investigaciones sobre las propiedades de las fibras, lo que permitiría un rendimiento óptimo en la fabricación del fibrocemento.

#### 1.4. Celulosa nanofibrilada

La nanotecnología, ciencia que se basa en el desarrollo de nuevas tecnologías a partir de la materia a nivel atómico y molecular, ha atraído a investigadores debido a su potencial de aplicación en los más variados sectores con los resultados prometedores que esta tecnología predice.

La principal diferencia entre las propiedades presentadas por un composite y un nanocomposite, ambos producidos con los mismos tipos de materiales, puede estar asociada a la mayor área superficial de las nanopartículas, lo que posibilita una mayor interacción entre estas y la matriz donde se hallan dispersas (Assis *et al.*, 2012). Existen estudios sobre materiales basados en la nanotecnología en diversas áreas, como en el desarrollo de embalajes (Viana *et al.*, 2016), química (Kalia; Kaith y Kaur, 2009), industria aeroespacial (Baur y Silverman, 2007) y en la construcción civil (Correia; Santos y Savastano, Jr., 2015).

La producción de la celulosa nanofibrilada tiene su origen en el desarrollo de la nanotecnología y, por definición, son fibras con diámetros inferiores a 40 nanómetros y varios micrómetros de longitud (Assis *et al.*, 2012; Tonoli *et al.*, 2012; Campos *et al.*, 2013; Missoum; Belgacem; Bras, 2013; Fonseca *et al.*, 2016 y Correia *et al.*, 2018a). Un método para obtener nanofibras vegetales es la nanofibrilación mecánica. Este método origina cambios irreversibles en las fibras, aislando la pared celular. La nanofibrilación ocurre a partir del uso de fuerza de cizallamiento sin la necesidad de productos químicos, como la



**Figura 4.** Superficie de la pulpa celulósica antes de la nanofibrilación (A) y modificación estructural y morfológica tras diez ciclos de nanofibrilación (B). Basado en Correia *et al.* 2018a).

hidrólisis ácida. La fibrilación mecánica aumenta el potencial de adhesión, modificando la morfología y reduciendo el tamaño de las fibras (Correia *et al.*, 2016). La Figura 4 presenta las modificaciones en las fibras causadas por la nanofibrilación. La Figura 4 (A) muestra la superficie de la fibra de pulpa con un diámetro a microescala. La Figura 4 (B) presenta la fibra después de la nanofibrilación, con lo que se pudo observar una modificación irreversible en la superficie, una apertura de la estructura natural de la fibra y un aumento de su superficie específica.

Según Ardanyu *et al.* (2012) la superficie específica elevada de la celulosa nanofibrilada proporciona una buena unión de la matriz y de la fibra. Además, el aumento de los grupos hidroxilo disponibles en la celulosa posibilita la formación de las conexiones por puente de hidrógeno entre la celulosa nanofibrilada y la matriz de cemento.

La celulosa nanofibrilada ha despertado el interés en el sector de la construcción civil. Según lo mencionado anteriormente, los materiales a base de cemento tienen baja resistencia a la tracción y tenacidad, formándose fisuras al someterse a cargas reducidas de tracción (Correia; Santos y Savastano, Jr., 2015). Las fisuras comienzan en una escala nanométrica y tienen una gran influencia sobre la durabilidad de la matriz, por facilitar de este modo la entrada de agentes ambientales agresivos y por reducir el potencial de rendimiento del producto (Metaxa; Konsta-Gdoutos y Shah, 2013).

La incorporación de celulosa nanofibrilada permitiría paliar el problema. Estas nanofibras actúan como puente en la transferencia de tensión y se plantean como una solución para reducir la presencia de fisuras a edades tempranas, mejorando el rendimiento de estos materiales (Li; Wang y Zhao, 2005). Se cree que la celulosa nanofibrilada es más efectiva como refuerzo que sus equivalentes a macroescala debido a las interacciones entre los elementos a nanoescala. Esto sucede por la formación de una red percollada conectada a enlaces por puente de hidrógeno, siempre que exista la buena dispersión de las nanofibras en la matriz (Anglès y Dufresne, 2001; Nakagaito; Iwamoto y Yano, 2005).

### 1.5. Matrices inorgánicas reforzadas con fibras vegetales

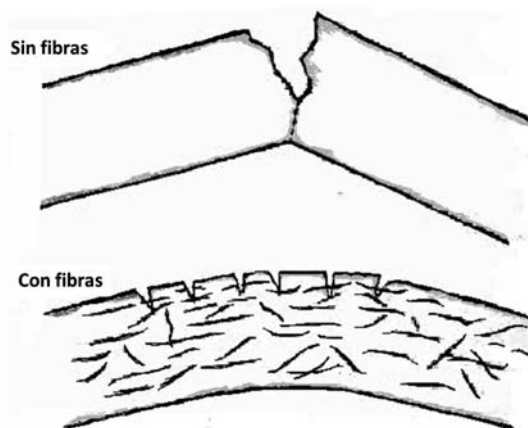
Normalmente, en los materiales con matrices de cemento se forman, a bajas tensiones, numerosas fisuras. Su rápida propagación bajo carga mecánica es consecuencia de la baja resistencia a la tracción del material.

En principio, se consideró que la resistencia del hormigón a flexotracción podía aumentarse con la introducción de fibras próximas entre sí, las cuales podrían inhibir la propagación de microfisuras. Así, se retrasaría el inicio de las fisuras y aumentaría la resistencia a tracción del material. Los estudios experimentales, sin embargo, mostraron que determinados morteros u hormigones convencionales reforzados con fibras no proporcionan un aumento sustancial en la resistencia mecánica a flexotracción, en comparación con las correspondientes mezclas sin fibras.

Sin embargo, en diversos estudios se obtuvo una mejora considerable en la energía específica absorbida, permitiendo la deformación en la etapa post-fisurada (Figura 5) (Agopyan y Savastano Jr., 1997). Es evidente que la incorporación de fibras de refuerzo aumenta la versatilidad del mortero, propiciando un método efectivo para superar la fragilidad intrínseca del material (Mehta y Monteiro, 1994).

Mangat y Azari (1988) y Balaguru y Shah (1992) destacaron el refuerzo de matrices a base de cemento con fibras para combatir la retracción plástica por secado. Ésta ocurre en las primeras horas después del amasado y posterior moldeado, debido a la evaporación diferenciada del agua usada en la producción. Los efectos de este tipo de retracción son más evidentes en componentes con grandes áreas de exposición.

Los composites de fibrocemento presentan valores más elevados de energía específica, ductilidad, capacidad de flexión y resistencia a la fractura al compararse con materiales sin reforzar con fibras. Las fibras vegetales son el único material de refuerzo que ofrece ventajas como no toxicidad, renovabilidad y disponibilidad a costo relativamente bajo (Macvicar; Matuana y Balatinecz, 1999).



**Figura 5.** Representación esquemática del comportamiento a flexión de un composite sin fibras y uno reforzado con fibras (Mehta y Monteiro, 1994).