

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOCELULOSA OBTENIDA DEL DESECHO DEL RASTROJO DE PIÑA EN MEZCLAS PARA MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Esteban Solís Nicolaas^{1*}, José Roberto Vega Baudrit², Einer Rodríguez Rojas^{1,3}, Luis Carlos Meseguer Quesada^{1,3}

1*) Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica. Correo electrónico: esteban.a.solis@gmail.com

2) Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC), San José, Costa Rica.

3) Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (Lanamme UCR), San José, Costa Rica.

Recibido: Noviembre de 2018 Aceptado:

RESUMEN

El aporte de la nanotecnología en las nuevas tecnologías convergentes ha sido clave en la sinergia de distintas ciencias, ingenierías e industrias, lo cual genera la posibilidad del mejoramiento o creación de nuevas propiedades o nuevas aplicaciones. La inclusión de fibras naturales como aditivo en mezclas de concreto hidráulico es de interés debido a su abundancia, por ser un insumo proveniente de fuentes renovables y por su potencial aporte en las propiedades físicas y mecánicas en mezclas cementicias. Existen métodos que permiten la obtención de un material a nivel nanoscópico llamado nanocelulosa a partir de la celulosa que forma parte de la estructura o pared celular vegetal. En *Costa Rica*, la producción y exportación de piña representa uno de los sectores productivos más importantes para el país. El rastrojo del cultivo de piña representa biomasa rica en celulosa que comúnmente se considera un residuo o desecho agroindustrial cuyo manejo representa un proceso costoso y con posibles efectos adversos al ambiente y a la salud.

La reutilización y revalorización de este subproducto, se enfocó en la extracción de la fibra lignocelulósica obtenida de las hojas del cultivo de piña para la posterior producción de nanocelulosa. La investigación busca principalmente evaluar posibles variaciones en las propiedades de resistencia a tensión, compresión y trabajabilidad entre las mezclas de mortero de cemento hidráulico con distintas dosificaciones del producto obtenido del proceso de producción de la nanocelulosa y las mezclas sin adición. Se realizaron mezclas con cuatro porcentajes de adición además de la mezcla patrón (0%) con porcentajes en estado acuoso respecto al peso del cemento para cada aditivo obtenido de 0,125, 0,25, 0,50, y 1 (0,013, 0,025, 0,05, y 0,1% en peso seco respectivamente). En todas las mezclas con alguna adición de nanocelulosa, se obtuvieron valores de reducción porcentual en la relación agua/cemento para una consistencia plástica adecuada en comparación a la mezcla patrón. Todas las mezclas con alguna adición de nanocelulosa obtuvieron valores de resistencia tanto a la tensión como a la compresión mayores a la mezcla patrón.

Palabras clave: Nanocelulosa, piña, desechos agroindustriales, mezclas cementicias, aditivo.

ABSTRACT

The contribution of nanotechnology in the new convergent technologies has been key in the synergy of different sciences, engineering and industries, which generates the possibility of the improvement or creation of new properties or new applications. The inclusion of natural fibers as an additive in hydraulic concrete mixtures is of interest due to its abundance, for being an input from renewable sources and for its potential contribution in the physical and mechanical properties in cementitious mixtures. There are methods that allow obtaining a material at the nanoscopic level called nanocellulose from the cellulose that is part of the structure or plant cell wall. In *Costa Rica*, the production and export of pineapple represents one of the most important productive sectors for the country. The stubble of the pineapple crop represents a biomass rich in cellulose that is commonly considered an agroindustrial waste or residue whose management represents an expensive process and with possible adverse effects to the environment and health.

The reuse and revaluation of this by-product is focused on the extraction of the lignocellulosic fiber obtained from the leaves of the pineapple crop for the subsequent production of nanocellulose. The research seeks mainly to evaluate possible variations in the properties of tensile strength, compression strength and workability between the hydraulic cement mortar mixtures with different dosages of the product obtained from the nanocellulose production process and the mixtures without addition. Mixtures were made with four addition percentages in addition to the standard mixture (0%) with percentages in aqueous state with respect to the weight of the cement for each additive obtained of 0.125, 0.25, 0.50 and 1% (0.013, 0.025, 0.05, and 0.1% dry weight respectively). In all the mixtures with some addition of nanocellulose, percentage reduction values were obtained in the water/cement ratio for an adequate

plastic consistency in comparison to the standard mixture. All the mixtures with some addition of nanocellulose obtained values of resistance to both tension and compression greater than the standard mixture.

Key words: Nanocellulose, pineapple, agroindustrial waste, cement mixtures, additive.

INTRODUCCION

Los nanocompuestos representan materiales compuestos en una matriz donde al menos uno de sus componentes tiene una dimensión nanoscópica (10^{-9} m) y que en cantidades pequeñas pueden modificar drásticamente sus propiedades [1]. La nanotecnología es de las principales áreas que impulsan el desarrollo de tecnologías convergentes y busca, por medio de su aplicación en distintas disciplinas e industrias, la modificación de las características de los materiales, cuyas propiedades pueden diferir en gran medida entre la el nivel nano y macro. En la actualidad es común el uso de diversos materiales u aditivos en distintos compuestos, lo cual genera la posibilidad de mejorar, preservar o incluso crear nuevas propiedades o nuevas aplicaciones.

El concreto convencional, sin refuerzo, es un material que se caracteriza por tener una alta resistencia a la compresión, sin embargo, su capacidad de resistencia a la tensión es muy baja. En la actualidad, esta y otras deficiencias pueden ser superadas por medio del uso de refuerzo convencional de varilla de acero y, en cierta medida, por la inclusión de un volumen suficiente de fibras [2]. El concreto reforzado con fibras, como las de acero, de vidrio y las de polipropileno, se ha convertido en una alternativa para mejorar sus propiedades físicas y mecánicas, tales como la resistencia a la tensión, al agrietamiento, al impacto, a la abrasión, entre otros [3]. Por otro lado, el uso de otro tipo de fibras, como es el caso de las naturales está siendo investigado. Casos comunes son las derivadas del sisal, coco, caña de azúcar, bambú, yute, madera, banano, piña, entre otros, para determinar sus propiedades de ingeniería y su posible uso en la construcción.

El rápido crecimiento y desarrollo urbano, junto con la necesidad de más y mejores obras de ingeniería civil está obligando cada vez más a resolver algunos de los más exigentes problemas de la sociedad moderna: la escasez y el desperdicio de recursos. Recientemente se ha despertado un especial interés en la utilización de fibras naturales debido a su abundancia y por ser un insumo proveniente de fuentes renovables, y en muchos casos de componentes de las plantas que se consideraban desechos que debían ser destruidos para dar paso a una nueva cosecha. Para la agroindustria y sus productores el manejo de estos desechos representa un proceso costoso y con posibles efectos adversos tanto para el medio ambiente como para la salud animal y humana. Es por esto que hay un fuerte interés en la correcta reutilización de estos desechos en general.

Costa Rica es de los principales productores de piña a nivel mundial y desde el año 2007 ocupó el primer lugar como mayor exportador de piña fresca en el mundo [4]. La producción y exportación de piña representa uno de los sectores más importantes en la producción nacional y

existen más de 43.000 hectáreas sembradas con dicho cultivo en el territorio. Actualmente la piña costarricense se caracteriza por ser un producto de exportación. Según datos de la *Cámara Nacional de Productores y Exportadores de Piña (CANAPEP)* [5] para el periodo del 2016 se registró una producción total de 2.421.422,06 toneladas de las cuales 2.081.884,60 toneladas fueron de exportación, representando 1.115 USD millones.

Debido la extensa cobertura de área que representa el cultivo de piña en la actualidad, es de suma importancia tomar en consideración la gran cantidad de residuos o desecho generados a partir de su producción y procesamiento industrial. La utilización y revalorización de estos residuos evitaría su eliminación de manera inadecuada y resultaría ventajosa tanto del punto de vista económico en la reducción de costos como desde el punto de vista ambiental y de salud. Existen métodos que permiten la obtención de un material a nivel nanoscópico llamado nanocelulosa a partir de la celulosa que forma parte de la estructura o pared celular vegetal del rastrojo de piña, así como de otras plantas. La celulosa al ser el principal componente de las paredes celulares de las plantas, representa el biomaterial más abundante en el planeta y aporta increíbles propiedades de resistencia a la tensión [6].

Este trabajo busca estudiar potenciales aportes atribuidos a la inclusión de nanocelulosa en las propiedades ingenieriles del concreto. En este caso, por la inclusión de la nanocelulosa obtenida del residuo de la planta de piña en mezclas de cemento hidráulico. Con ello se pretende influenciar en las prácticas y métodos constructivos actuales en busca de nuevos métodos y perspectivas en la construcción que reduzcan su impacto ambiental y estimulen el correcto uso de los recursos naturales. A su vez se busca contribuir con un impacto directo en la correcta disposición de desechos de la industria piñera (rastrojo) convirtiéndolos en un subproducto revalorizado.

PARTE EXPERIMENTAL

El estudio realizado busca evaluar la producción de nanocelulosa a partir del desecho del rastrojo del cultivo de piña por medio de procesos mecánicos y químicos con el fin de obtener un aditivo a base de fibra natural para utilizar como un factor de mejora en las propiedades físicas y mecánicas en mezclas cementicias. Se estudian los posibles aportes en mezclas y especímenes de mortero de cemento hidráulico con distintas dosificaciones del aditivo a base de nanocelulosa con el fin de comparar variaciones en parámetros como resistencia a la compresión, resistencia a la tensión y trabajabilidad.

Se obtuvieron muestras de rastrojo del cultivo de piña de una misma fuente con las cuales se produce un aditivo a base de nanocelulosa para utilizar en la elaboración de los especímenes de prueba. El material recolectado debe proceder del rastrojo de la segunda cosecha del proceso

agroindustrial para la producción de piña. Se realizó un pretratamiento de reducción mecánica a la biomasa recolectada en dos etapas: por medio de descortezadora y por medio molino de martillos.

Las fibras desfibradas obtenidas se caracterizaron para determinar sus contenidos principales y se efectuaron análisis de humedad, termogravimetría, espectroscopia de infrarrojo y microscopia. Seguidamente, someten a tratamientos químicos de deslignificación, remoción de impurezas, y reducción química con el fin de separar la celulosa, remover componentes no celulósicos y reducirla a nanocelulosa por medio de la degradación y ruptura de las regiones amorfas en la celulosa.

Los sustratos obtenidos a base de nanocelulosa se utilizan para elaborar mezclas de mortero de cemento hidráulico con distintas adiciones de nanocelulosa. A estas se les realizan ensayos tanto en estado fresco para evaluar variaciones en la trabajabilidad de la mezcla como en estado endurecido para comparar variaciones en las resistencias de briquetas a tensión y en las resistencias de cubos a compresión. Finalmente, se comparan los resultados de las resistencias obtenidas por medio de un análisis estadístico de varianza (ANOVA) con el fin de comprobar si existen diferencias significativas en las resistencias obtenidas debido a la interacción del aditivo a diferentes dosificaciones con la mezcla.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La materia prima o biomasa lignocelulósica elegida se obtuvo de la fibra extraída de las hojas de la planta de piña (ananas comosus), particularmente la variedad MD-2. El material fue proporcionado por la empresa *Agrícola Agromonte S.A.*, específicamente de la zona de *Muelle de San Carlos* después de su segunda cosecha. El material se puede observar en la Figura 1 y el mismo se encontraba libre de productos químicos. Las hojas de la planta de piña varían en tamaño, siendo las hojas externas de la planta las de mayor longitud y las internas las de menor longitud. Se encontraron valores entre los 30–130 cm para la longitud de hoja, con la mayor parte en el intervalo entre 50–90 cm. Este intervalo es similar al reportado por *Gómez [7]* de 20–150 cm para el largo de las hojas en variedades similares en *Costa Rica*.

Se realizó un pretratamiento de reducción mecánica a la biomasa recolectada, el cual se compone de dos etapas: por medio de desfibrado de la hoja y molienda de la fibra. Para el desfibrado de las hojas se utilizó una máquina descortezadora adaptada del desfibrado de la hoja de cabuya a la hoja de piña. En la Figura 2 se pueden observar tanto la máquina de campo original que se utiliza para el desfibrado de la hoja de cabuya en la empresa *Fibras de Centroamérica S.A. (FIDECA)* del grupo *Sociedad Agro-Industrial San Cristóbal (SAISC)*, como la máquina que se adaptó en el *Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto del Tecnológico de Costa Rica (TEC)* para la hoja de piña.



Figura 1. Donación de rastrojo de la empresa *Agrícola Agromonte S.A.*



Figura 2. Máquinas descortezadoras para el desfibrado de las hojas.



Figura 3. Material de desecho y fibras obtenidas de las máquinas descortezadoras.

En la Figura 3 se puede contemplar la correcta extracción de la gran mayoría del material lignocelulósico (izquierda) y es importante notar que quedaría en el campo el subproducto o material residual (derecha), el cual contiene la mayor parte del porcentaje de agua y gran cantidad

de nutrientes. Además, con la intención de no hacer uso de productos agroquímicos, este material de residuo queda suficientemente triturado y expuesto para promover su correcta descomposición.

En las Tablas 1 y 2 se pueden observar el peso seco y los porcentajes de humedad obtenidos tanto para rastrojo como para la fibra obtenida (ambos respecto al peso total del rastrojo). Se encontraron porcentajes de humedad muy similares a los obtenidos por los autores indicados [8, 9] para condiciones de cosecha y producto similares. La determinación del peso seco del material que se separa de las fibras y queda como desecho o residuo en el sitio se calculó como la diferencia entre el peso seco de la fibra

$$\begin{aligned} \text{Peso seco rastrojo} - \text{Peso seco fibra} &= \text{Peso seco material desecho} = \\ &= 12,3\% - 2,0\% = 10,3\% \end{aligned} \quad (1)$$

Tabla 1. Porcentaje de peso seco del rastrojo y humedad.

	<i>Peso Seco</i>	<i>Humedad</i>
PROMEDIO	12,3%	87,7%
Córdoba (2011)	13,7%	86,3%
Moya & Camacho (2014)	10,8%	89,2%

Tabla 2. Porcentaje de peso seco de la fibra lignocelulósica y porcentaje de material de desecho + humedad.

	<i>Peso Seco</i>	<i>Material de desecho + Humedad</i>
PROMEDIO	2,0%	98,0%



Figura 4. Fibras obtenidas de las máquinas descortezadoras en tendedores antes y después del secado.

Las fibras obtenidas del proceso de desfibrado que se muestran en la Figura 4 deben pasar a estado seco para entrar a la siguiente etapa de la reducción mecánica. El método de secado fue al aire en tendedores en busca de la mayor facilidad para la adaptación a un proceso industrial. Una

vez en estado seco, la fibra se procesa en el molino de martillos que se muestra en la Figura 5. Esta etapa de reducción mecánica por medio de molienda se llevó a cabo en el *Centro Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CITA)*.



Figura 5. Molino de martillos *Fitz Mill* con la fibra procesada.

Finalmente se realizó una caracterización a la fibra lignocelulósica obtenida en el *Laboratorio de Propiedades Químicas de la Madera y Biomateriales en la Escuela de Ingeniería Forestal del Instituto Tecnológico de Costa Rica* con el fin de determinar los porcentajes promedio de los contenidos principales expuestos en la Tabla 3. Estos se ejemplifican en la Figura 6.

Tabla 3. Resumen de contenidos principales.

Holocelulosa	94,22 %
→ Celulosa	70,78 %
→ Hemicelulosa	23,44 %
Lignina	6,86 %



Figura 6. Molino de martillos *Fitz Mill* con la fibra procesada.

La biomasa utilizada y sometida al estudio fueron las fibras desfibradas obtenidas de los procesos de reducción mecánica. Este material se compone por una mezcla de hemicelulosa, celulosa, lignina, extractivos y otros componentes minoritarios, con una proporción y estructura

química afectada por la variedad. En comparaciones con estudios de contenidos de holocelulosa, celulosa y lignina para fibra de las hojas de la planta de piña por autores como *Nadirah et al.* [10], *Khalil, et al.* [11], *Moya, et al.* [9], se encontraron variaciones entre los porcentajes obtenidos. Para los porcentajes de holocelulosa se encontraron rangos un poco menores a los obtenidos en este estudio con porcentajes entre el 80 y 85%. Para los porcentajes de celulosa se encontraron rangos similares a los obtenidos en este estudio con porcentajes entre el 70 y el 75%. Para los porcentajes de lignina se encontraron intervalos similares a los obtenidos en este estudio con porcentajes entre el 5 y el 15% [9–11]. Como se esperaba, la celulosa fue el componente de mayor presencia (70,78%). El alto contenido de celulosa describe al material apto para su uso en industrias como la producción de pulpa o papel y en consecuencia una buena fuente de nanocelulosa.

Las fibras desfibriladas se sometieron a análisis de humedad, análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (MEB/SEM) en el *Laboratorio Nacional de Nanotecnología de Costa Rica (LANOTEC)*.

El contenido de humedad se calculó en una balanza de humedad y se obtuvo un promedio de humedad de 10,27%. El resultado del análisis termogravimétrico se presenta adelante en forma de gráfica por medio de las curvas TG y DTG. En la Figura 7 se determinó la evolución (variación) de la masa de una muestra, en una atmósfera controlada, en función de la temperatura (a velocidad de calentamiento constante). Para esta curva, el eje y representa la variación en masa en porcentaje a partir de la masa original frente a la temperatura, en OC, en el eje x. En la misma Figura 7, se representa la curva DTG o primera derivada de la curva TG, que registra la velocidad de pérdida o ganancia de peso en el eje y frente a la temperatura en el eje x.

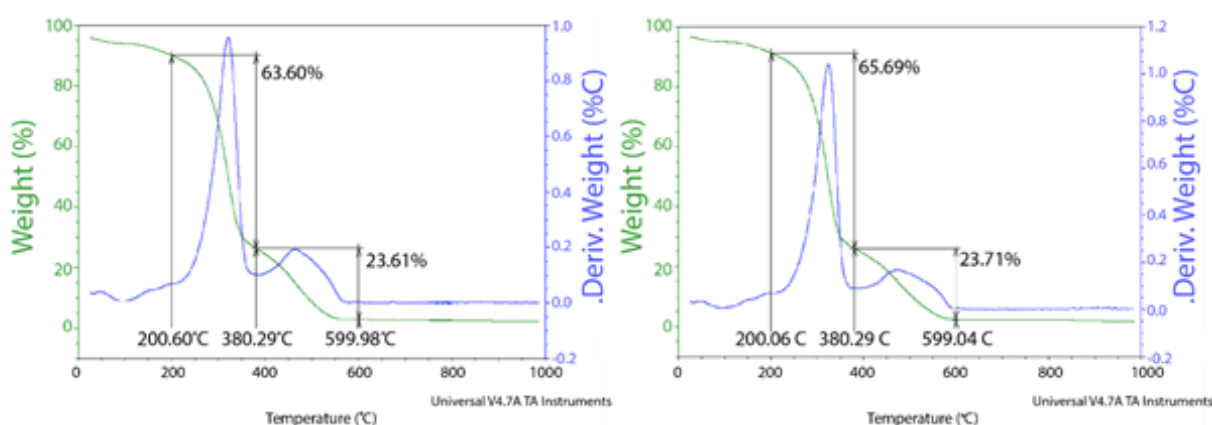


Figura 7. Réplica 1 (izquierda) y réplica 2 (derecha) del análisis termogravimétrico.

Se ha podido identificar, durante los procesos de pirólisis para el estudio de la descomposición térmica por medio del análisis termogravimétrico, temperaturas características del proceso de descomposición. Se han determinado tres zonas o regiones principales de pérdida de

masa.

En la primera zona, a temperaturas inferiores a los 200°C se identifica una pérdida inicial de materias volátiles de las muestras, rango en el cual tiene lugar la evaporación de la humedad y liberación de CO, CO₂, y materiales extractables, concordando con lo reportado por *Mészáros et al.* [12]. En la DTG se observan picos casi imperceptibles ya que no se sufren cambios considerables a las temperaturas usuales de modificación que suelen ocurrir por debajo de los 200°C. La reducción en el porcentaje de masa en esta zona está muy cerca de los valores de los datos obtenidos en los análisis de humedad.

La segunda zona fundamental se encontró entre las temperaturas de 200 y 380°C, ocurriendo el pico principal de mayor pérdida de masa alrededor de los 320°C, atribuido principalmente a la descomposición de la celulosa. Se les atribuye a estas zonas un porcentaje de pérdida de masa entre el 63 y el 65% como se observa en las gráficas. Las hemicelulosas son menos estables térmicamente que la celulosa, por lo tanto, su degradación ocurre a temperaturas más bajas y a mayor velocidad que la celulosa y la lignina [13]. Por esto el hombro que aparece a menor temperatura (alrededor de 180°C) puede ser atribuido principalmente al inicio de la descomposición de la hemicelulosa que puede continuar descomponiéndose al principio de esta zona.

Los resultados obtenidos por *Yang et al.* [14], ubican la degradación de las hemicelulosas principalmente entre los 150 a 350°C y la celulosa entre los 275 a 350°C. *Blasi* [15], concluyo por medio de estudios de pirólisis que, para tasas bajas de incremento de temperatura, que la hemicelulosa se descompone entre los 225 y 325°C y la celulosa se descompone entre los 325 y 375°C, y que para tasas mayores estas se traslapan cada vez más y los intervalos se amplían. Es importante notar que es casi imposible evitar el traslape de los diferentes componentes en las curvas, por lo que las zonas pueden tener un principal actor, pero en estos casos es una participación conjunta de los componentes que se describe en la degradación. En la literatura, *Mészáros et al.* [12], así como otros autores también han ubicado la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa en rangos entre los 200 a 400°C. Según lo anterior los valores de los trabajos investigados concuerdan con el presente estudio.

En la tercera zona observada entre los 380 y 600°C se puede observar la segunda pérdida de masa considerable, donde se produjo una pérdida de entre 23 y 24% de masa. Esta zona es relacionada comúnmente a la descomposición de la lignina la cual se ha encontrado que es más estable y más difícil de descomponer que la celulosa y la hemicelulosa [16]. Adicionalmente se ha encontrado que la lignina se descompone gradualmente entre en un amplio intervalo de temperaturas entre los 250 y 600°C [12, 17, 18]. Al final de las mediciones se obtuvieron porcentajes de residuos, los cuales representan el porcentaje de cenizas, entre 2,3 y 1,7%.

El espectro obtenido por el análisis del espectrómetro FTIR se muestra en la Figura 8. El mismo se analizó en el intervalo espectral entre los 4.000 y 450 cm^{-1} con el fin de determinar cuáles grupos funcionales están presentes en las moléculas de la muestra.

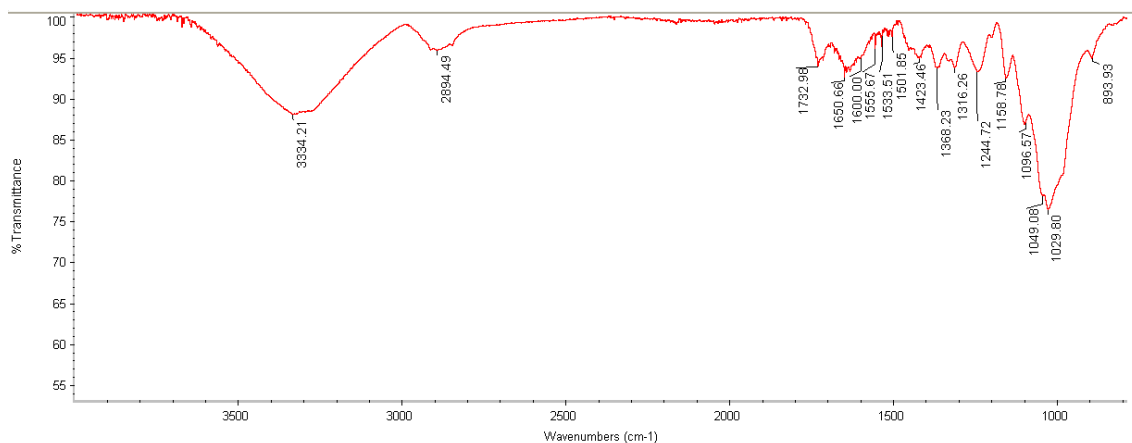


Figura 8. Espectro obtenido por medio del espectrómetro FTIR.

Los picos característicos de la celulosa se pueden observar en el espectro anterior. El pico en $3.334,21 \text{ cm}^{-1}$ se asocia a estiramientos de enlaces O – H [19]. El pico en $2.894,49 \text{ cm}^{-1}$ es característico de estiramientos vibracionales de los enlaces C–H [20]. Las absorciones situadas entre 1.510 y 1.600 cm^{-1} se asocian con vibraciones esqueléticas aromáticas, principalmente atribuidas a la lignina [21]. Los picos en $1.423,46$, $1.368,23$ y $1.316,26 \text{ cm}^{-1}$ son asociados con las vibraciones de torsión de los grupos – CH₂, C – H y C – O de los anillos aromáticos, respectivamente [22]. La presencia de cristales de celulosa también se confirma por el pico alrededor de $1.423,46 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al movimiento de flexión – CH₂ [20]. El pico de $1.244,72 \text{ cm}^{-1}$ pertenece al estiramiento C – O del grupo arilo en la lignina [23].

Entre el pico en $1.029,80 \text{ cm}^{-1}$ y en $1.158,78 \text{ cm}^{-1}$ se ven absorciones atribuidas a la deformación de la vibración oscilante C–H y al estiramiento del esqueleto del anillo de piranosa C – O – C [22]. El pico encontrado en $893,93 \text{ cm}^{-1}$ se relaciona con el estiramiento simétrico C – O – C del enlace β (1–4)–glucosídico [23]. Las bandas espectrales entre 1.420 a 1.430 cm^{-1} y 893 a 897 cm^{-1} son muy importantes para relacionar con la estructura cristalina del material celulósico, así como las razones espectrales $1.420/893$ y $1.375/2.900$ para determinar índice de cristalinidad o índice lateral de orden (LOI) e índice de cristalinidad total, respectivamente [24].

Con la finalidad de estudiar las propiedades morfológicas y observar la forma y tamaño de las partículas de las muestras de la fibra desfibrilada obtenida, se capturaron digitalmente por medio de la técnica MEB/SEM las imágenes que se muestran a continuación en la Figura 9. Las mismas se realizaron con una aceleración de voltaje de 10 kV y a diferentes ampliificaciones.

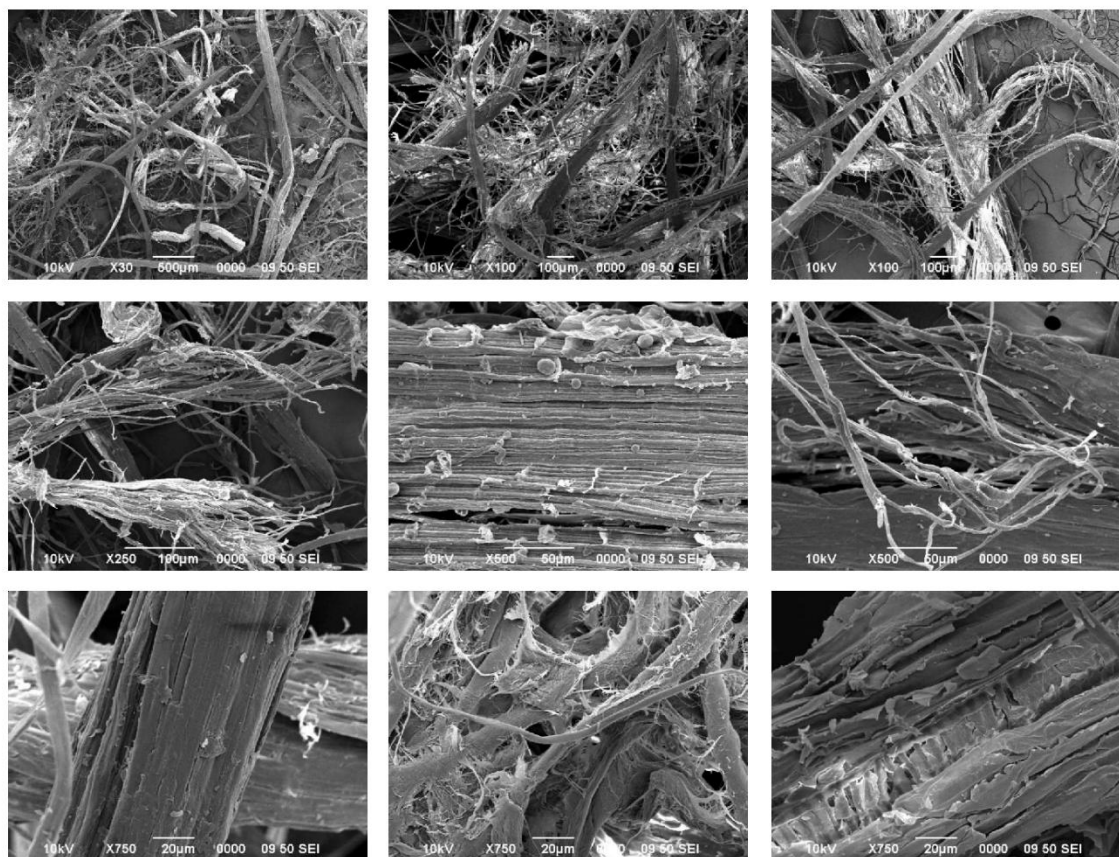


Figura 9. Micrografías de la fibra desfibrilada por medio de SEM a distintas ampliificaciones.

En las micrografías se observan partículas fibrosas con una estructura irregular formadas por microfibrillas de celulosa aglomeradas, formando capas debido a la presencia de hemicelulosa y lignina que actúan como “pegamento” y los cuales deben ser eliminados durante el proceso de obtención de las fibras de celulosa.

El proceso de preparación y obtención de la nanocelulosa está basado en el método publicado por el LANOTEC [20], solamente con las adaptaciones necesarias para la biomasa utilizada. Los procesos de reducción química para las fibras lignocelulósicas se realizan en dos etapas que se llevaron a cabo en este laboratorio. Una primera parte del proceso incluye las reacciones químicas que buscan la purificación del material con el fin de remover los componentes no celulósicos para aislar la celulosa y exponer el material. Los productos de estas reacciones de hidrolisis básica se pueden observar en la Figura 10, donde fueron removidos los componentes como productos de degradación de hemicelulosa, lignina, así como de resinas, ceras, grasas, aceites, colorantes orgánicos, taninos, gomas, entre otros.



Figura 10. Reacciones de hidrólisis básica en NaOH al 20% (arriba) y NaOH al 12% (abajo).

Seguidamente se somete a una segunda parte del proceso en donde las fibras de celulosa purificada son deconstruidas por medio de la degradación y ruptura de las regiones amorfas en la celulosa para obtener la nanocelulosa compuesta principalmente de las regiones con estructura cristalina de las cadenas de celulosa. Esta etapa se realiza por medio de reacción inicial en hipoclorito de sodio, en la que se asegura que se habían removido la gran mayoría de los componentes no celulósicos y que además de un efecto de blanqueamiento como se observa en la fibra de la Figura 11, sino que también tiene un efecto de abrasión y exposición de las microfibrillas importante en el proceso completo. La última etapa en el método utilizado para la producción de la nanocelulosa fue la reducción química de la celulosa por medio de hidrólisis en ácido sulfúrico en donde se da el rompimiento o degradación de las regiones amorfas de las cadenas de celulosa.

El producto obtenido de la hidrólisis ácida que se muestra en la Figura 11 se debió concentrar y lavar por medio de centrifugado hasta llevar a un pH neutro. La centrifuga se operó a 4.500 revoluciones durante 15 minutos para precipitar el producto obtenido en la Figura 12. El sustrato completo obtenido contenía tanto las partículas de nanocelulosa, como también micropartículas de sílice de un tamaño uniforme de alrededor de 5 micras observadas en las micrografías de la Figura 13.



Figura 11. Fibra blanqueada obtenida de la reacción con NaClO y producto luego de ser sometido a la hidrólisis ácida con H₂SO₄



Figura 12. Centrifugación del sustrato completo obtenido de la hidrólisis ácida en H₂SO₄.

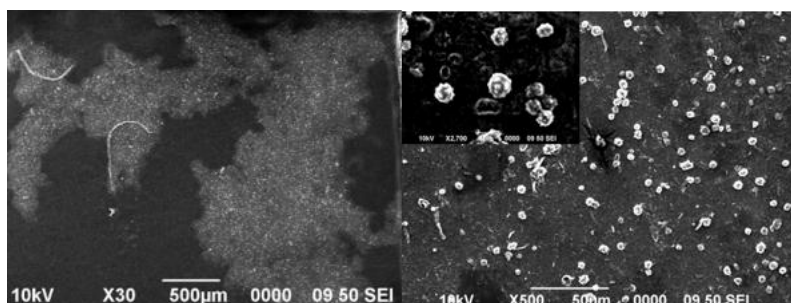


Figura 13. Micrografías del sustrato completo evidenciando la presencia de micropartículas de sílice.

La separación de la nanocelulosa del resto del sustrato se realizó por medio de centrifugación a 1.000 revoluciones para precipitar las partículas más densas de micro sílice de las

partículas de nanocelulosa que quedan suspendidas para luego precipitarlas y obtener como producto la nanocelulosa aislada que se muestra en la Figura 14. Una vez obtenida la nanocelulosa aislada, se les realizaron a las muestras las micrografías observadas en las Figuras 15 y 16. Se pudieron observar partículas de nanocelulosa de dimensiones entre los cincuenta y mil nanómetros de largo, entre los cincuenta y quinientos nanómetros de ancho y entre los diez y cincuenta nanómetros de altura; sin presencia evidente de otros materiales. La forma y dimensiones de la nanocelulosa obtenida confirmo ser muy similar a la nanocelulosa obtenida por métodos similares en otros estudios como el reportado por *Lin et al.* [25], entre otros.



Figura 14. Centrifugación de nanocelulosa aislada del sustrato completo obtenido de la hidrólisis ácida en H_2SO_4 .

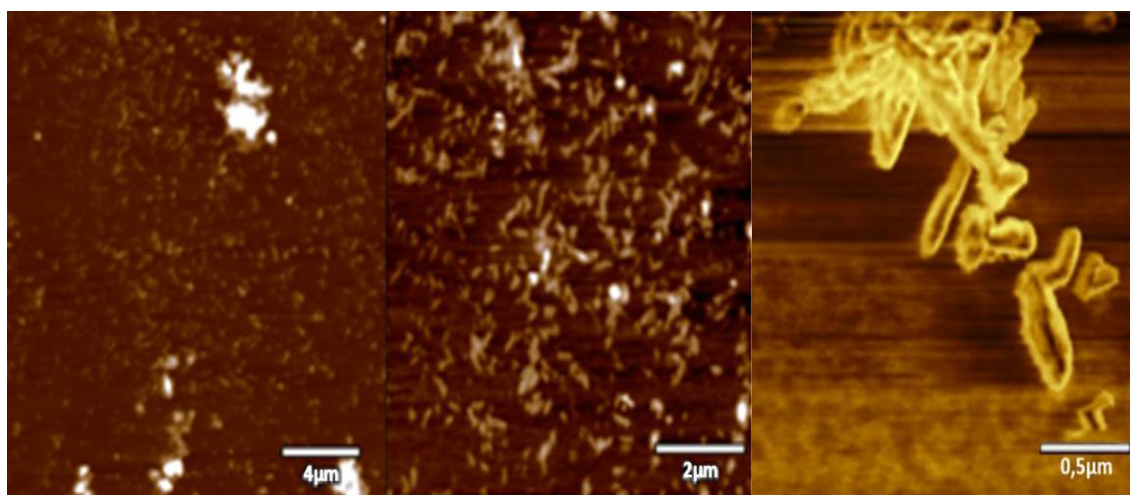


Figura 15. Micrografías por medio de microscopio AFM de la muestra de la nanocelulosa concentrada.

Adicionalmente se obtuvo el espectro de la Figura 16 por medio del espectrómetro FTIR. Al comparar los espectros podemos ver como desaparecen muchos de los picos entre los 1.500 y 1.700 cm^{-1} que como se mencionó anteriormente se relacionan a vibraciones en los compuestos

aromáticos, atribuidas solo a la lignina. Además de estos indicios, en el caso de que las extracciones o los lavados no fuesen efectivos, el producto se tornaba a un color café muy oscuro o negro inmediatamente al hacer contacto con el ácido sulfúrico evidenciando la degradación de las hemicelulosas u otros componentes que no hayan sido removidos en el proceso. Se obtuvieron promedios de porcentajes de rendimiento experimental de $20,21 \pm 3,7\%$ para el sustrato completo obtenido seco y de $5,76 \pm 0,2\%$ para nanocelulosa aislada obtenida en seco.

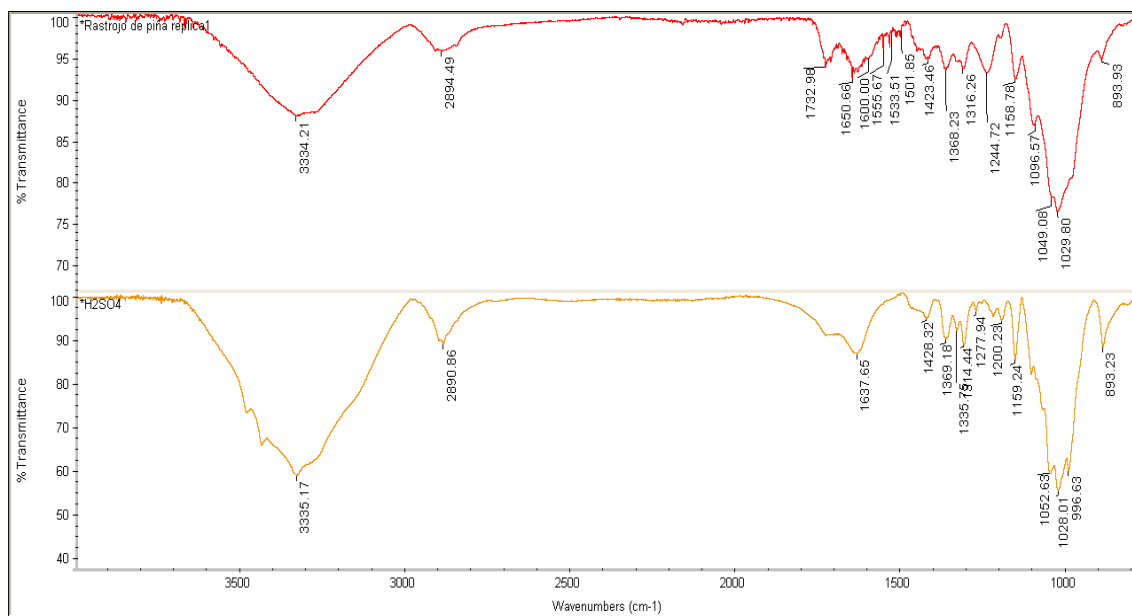


Figura 16. Espectrómetros FTIR realizados a la fibra desfibrilada y a la nanocelulosa.

Las mezclas de mortero de cemento hidráulico se realizaron con adiciones tanto del sustrato completo (SC) como de la nanocelulosa aislada (NC) con cuatro porcentajes de adición (0,125, 0,25, 0,50, y 1%) además de la mezcla patrón (0%). Los porcentajes utilizados en este trabajo se escogieron haciendo referencia a porcentajes de aditivos a base de nanocelulosa respecto al peso del cemento utilizados en otros estudios [26–29].

Los sustratos obtenidos se encuentran en estado acuosa, así como muchos aditivos para mezclas cementicias con el fin de promover su correcta dispersión. Para los porcentajes de adición elegidos se debió corregir la cantidad de aditivo a ingresar a la mezcla con respecto a la referencia de un 10% de sólidos suspendidos (90% de humedad) con el fin de ingresar la cantidad correcta de producto homogéneo. Los porcentajes según su presentación acuosa y su correspondiente peso seco se exponen en la Tabla 4. Otros aditivos para mezclas cementicias se dosifican en porcentajes menores al 5% y en concentraciones comunes entre 10–50% de sólidos suspendidos [13].

Tabla 4. Porcentajes de aditivo utilizado con respecto al peso del cemento

<i>Porcentaje en estado acuoso</i>	<i>Porcentaje de sólidos</i>
0,000%	0,000%
0,125%	0,013%
0,250%	0,025%
0,500%	0,050%
1,000%	0,100%

Se comprobó por medio de análisis de densidad y finura del cemento que este se encontrara dentro de los intervalos adecuados. Además, se utilizó una arena estandarizada tipo *Ottawa*. La cantidad de agua de mezclado a dosificar se obtiene con una proporción de agua/cemento (A/C) con la que se pueda cumplir con la medida de flujo o fluidez del mortero adecuada representada por un valor de $(110 \pm 5)\%$. La trabajabilidad adecuada se logra con morteros de consistencia plástica, ni muy secos, ni muy fluidos. En las Tablas 5 y 6 se muestran las proporciones de A/C necesarias para cumplir los valores de flujo requeridos tanto para las adiciones del sustrato completo (SC) como de la nanocelulosa aislada (NC) respectivamente. Se pueden observar porcentajes de reducción de A/C o cantidad de agua de mezclado entre 4,5 y 7,5% (mayores reducciones para las adiciones del SC que de la NC). Este valor es comparable con el efecto de un aditivo fluidificante que suele permitir una reducción de agua del orden de un 5 a un 12% en comparación con su mezcla patrón [30, 31]. Se considera ventajoso lograr una consistencia adecuada de la mezcla con un requerimiento de cantidad de agua menor, así como conseguir una consistencia más fluida y trabajable para una misma relación de agua/cemento.

Tabla 5. Relación agua/cemento (A/C) en las mezclas de mortero con adiciones del sustrato completo (SC).

<i>Mezcla</i>	<i>Relación A/C</i>	<i>Porcentaje de variación respecto al patrón</i>
PATRÓN 0%	0,500	–
SC 0,125%	0,463	7,5%
SC 0,250%	0,473	5,5%
SC 0,500%	0,465	7,0%
SC 1,000%	0,465	7,0%
Flujo $110 \pm 5\%$		

Tabla 6. Relación agua/cemento (A/C) en las mezclas de mortero con adiciones de la nanocelulosa aislada (NC).

<i>Mezcla</i>	<i>Relación A/C</i>	<i>Porcentaje de variación respecto al patrón</i>
PATRÓN 0%	0,500	–
NC 0,125%	0,478	4,5%
NC 0,250%	0,470	6,0%
NC 0,500%	0,478	4,5%
NC 1,000%	0,475	5,0%
	Flujo $110 \pm 5\%$	

Se fabricaron especímenes de mortero de cemento hidráulico en forma de briquetas y cubos para los ensayos de resistencia a tensión y a compresión respectivamente durante 3, 7, y 28 días recomendadas en las normas [32, 33].



Figura 17. Briquetas (izquierda) y cubos (derecha) de mortero hidráulico fabricados según los requerimientos de las normas ASTM C307 y ASTM C109 respectivamente.

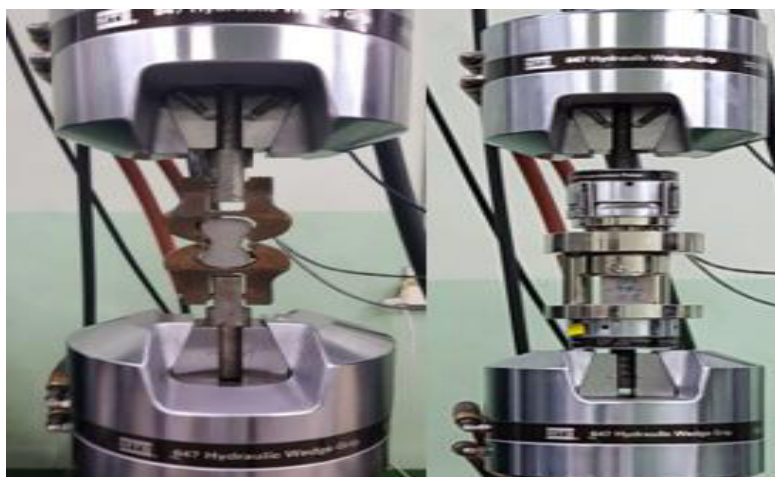


Figura 18. Montaje de la prueba de resistencia a tensión (izquierda) y compresión (derecha).

Los porcentajes de variación respecto a la mezcla patrón obtenidos de las pruebas de resistencia a la tensión para la edad de los 28 días en las Tablas 7 y 8 para las adiciones de la

nanocelulosa aislada (NC) y del sustrato completo (SC) respectivamente. Los mismos se pueden visualizar gráficamente en las Figuras 19 y 20 para las distintas edades según las distintas adiciones.

Tabla 7. Porcentaje de variación de las resistencias a tensión a los 28 días de las mezclas con las adiciones de la nanocelulosa aislada (NC) respecto a la mezcla patrón.

	<i>Resistencia (MPa)</i>	<i>Incertidumbre (MPa)</i>	<i>Porcentaje de variación</i>
PATRÓN 0%	2,69	±0,1	–
NC 0,125%	3,09	±0,1	15%
NC 0,250%	3,05	±0,1	13%
NC 0,500%	3,08	±0,1	14%
NC 1,000%	3,01	±0,1	12%

Tabla 8. Porcentaje de variación de las resistencias a tensión a los 28 días de las mezclas con las adiciones del sustrato completo (SC) respecto a la mezcla patrón

	<i>Resistencia (MPa)</i>	<i>Incertidumbre (MPa)</i>	<i>Porcentaje de variación</i>
PATRÓN 0%	2,69	± 0,1	–
SC 0,125%	2,88	± 0,1	7%
SC 0,250%	2,99	± 0,1	11%
SC 0,500%	2,99	± 0,1	11%
SC 1,000%	2,68	± 0,1	–1%

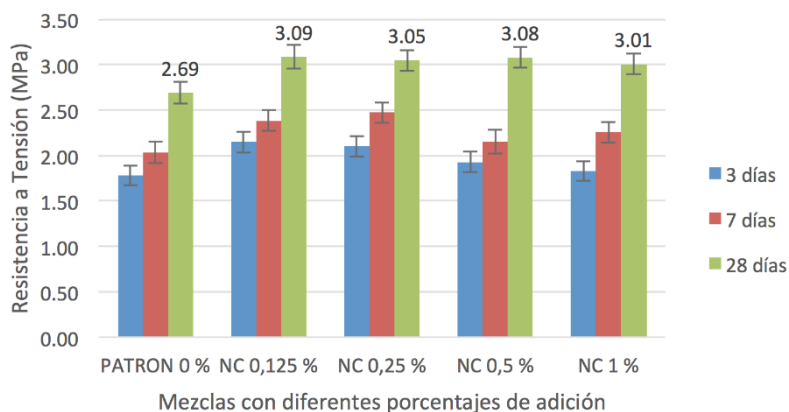


Figura 19. Resistencia a tensión en mezclas cementicias con adición de nanocelulosa (NC) por porcentaje de adición.

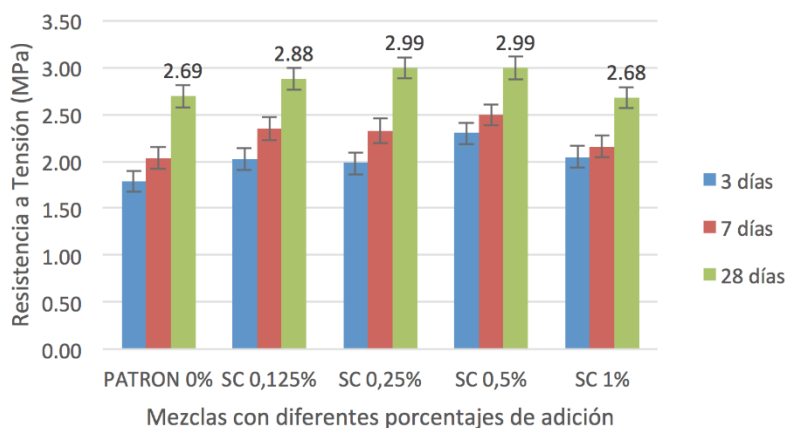


Figura 20. Resistencia a tensión en mezclas cementicias con adición del sustrato completo (SC) por porcentaje de adición.

Los porcentajes de variación respecto a la mezcla patrón obtenidos de las pruebas de resistencia a la compresión para la edad de los 28 días en las Tablas 9 y 10 para las adiciones de la nanocelulosa aislada (NC) y del sustrato completo (SC) respectivamente. Los mismos se pueden visualizar gráficamente en las Figuras 21 y 22 para las distintas edades según las distintas adiciones.

Tabla 9. Porcentaje de variación de las resistencias a compresión a los 28 días de las mezclas con las adiciones de la nanocelulosa aislada (NC) respecto a la mezcla patrón.

	<i>Resistencia (MPa)</i>	<i>Incertidumbre (MPa)</i>	<i>Porcentaje de variación</i>
PATRÓN 0%	24,36	±0,5	–
NC 0,125%	26,42	±1,1	8%
NC 0,250%	26,81	±0,1	10%
NC 0,500%	24,79	±0,8	2%
NC 1,000%	25,73	±0,8	6%

Tabla 10. Porcentaje de variación de las resistencias a compresión a los 28 días de las mezclas con las adiciones del sustrato completo (SC) respecto a la mezcla patrón.

	<i>Resistencia (MPa)</i>	<i>Incertidumbre (MPa)</i>	<i>Porcentaje de variación</i>
PATRÓN 0 %	24,36	±0,5	–
SC 0,125%	23,88	±0,6	–2%
SC 0,250%	26,64	±0,9	9%
SC 0,500%	24,71	±2,1	1%
SC 1,000%	24,35	±2,1	0%

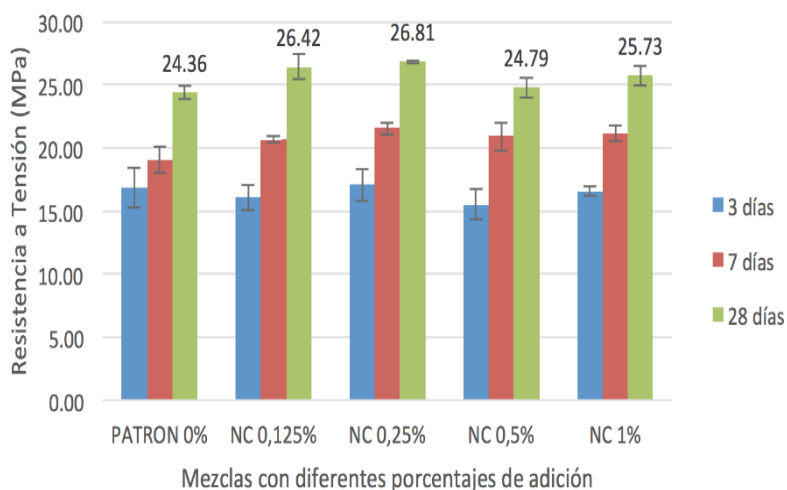


Figura 21. Resistencia a compresión en mezclas cementicias con adición de nanocelulosa (NC) por porcentaje de adición.

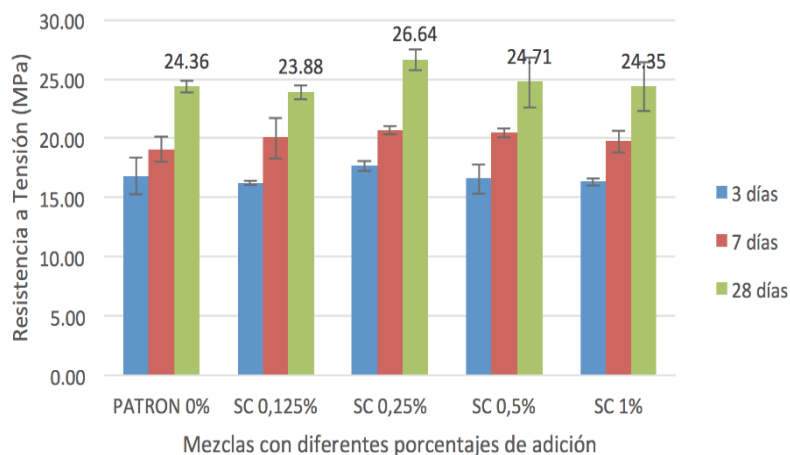


Figura 22. Resistencia a compresión en mezclas cementicias con adición del sustrato completo (SC) por porcentaje de adición.

Con el fin de comprobar si existen diferencias significativas entre las medias de las resistencias obtenidas debido a la interacción de los aditivos a diferentes dosificaciones con la mezcla. Se realizó un análisis estadístico de varianza (ANOVA) para las resistencias a la edad de 28 días cuyos resultados se muestran en la Tabla 11 para las resistencias en tensión y en la Tabla 12 para las resistencias en compresión. Las pruebas estadísticas realizadas se basan en pruebas de hipótesis donde se establece si se puede aceptar o rechazar con un nivel de confianza de 95% (o nivel de significancia de 5%) la afirmación o hipótesis nula. En los resultados del análisis se compara el valor P obtenido con el nivel de significancia ($\alpha = 0,05$) para inferir si existen diferencias significativas (Valor $p \leq \alpha$) o no (Valor $p > \alpha$) entre las medias de los resultados debido a la adición de la nanocelulosa.

Tabla 11. ANOVA factorial multinivel para nivel de confianza de 95% (α o nivel de significancia de 5%): Resistencia en tensión a los 28 días versus subproducto; % de adición.

<i>Factor</i>	<i>Niveles</i>	<i>Valores de los niveles</i>	<i>Valor P</i>	<i>Valor P < α</i>
Subproducto	2	Nanocelulosa; Sustrato Completo	0,023	Si
% de adición	5	0%; 0,125%; 0,25%; 0,5%; 1%	0,005	Si

Tabla 12. ANOVA factorial multinivel para nivel de confianza de 95% (α o nivel de significancia de 5%): Resistencia en compresión a los 28 días versus subproducto; % de adición.

<i>Factor</i>	<i>Niveles</i>	<i>Valores de los niveles</i>	<i>Valor P</i>	<i>Valor P < α</i>
Subproducto	2	Nanocelulosa; Sustrato Completo	0,015	Si
% de adición	5	0%; 0,125%; 0,25%; 0,5%; 1%	0,010	Si

CONCLUSIONES

Se encontraron resultados positivos referentes al comportamiento de un mortero de cemento hidráulico con inclusiones de nanocelulosa a base fibra natural. Los residuos agrícolas del cultivo de piña, que generalmente son desechados o destruidos, probaron ser una significativa fuente de biomasa lignocelulósica apta para la producción de nanocelulosa. En la medida que se aprovechen los materiales lignocelulósicos se consigue un doble efecto: el beneficio ecológico al eliminar una fuente de contaminación y el económico al dotar al material de un valor agregado. A partir de los métodos descritos se produjeron exitosamente los aditivos a base de nanocelulosa: nanocelulosa aislada (NC) y nanocelulosa con microsíllica (SC).

En todas las mezclas con alguna adición de nanocelulosa, se obtuvieron valores de reducción porcentual en la relación agua/cemento para una consistencia plástica adecuada (según la prueba de flujo) en comparación a la mezcla patrón. Las reducciones porcentuales fueron mayores para las adiciones del sustrato completo (SC) en comparación con las de la nanocelulosa aislada (NC). Así mismo todas las mezclas con adiciones de la nanocelulosa aislada, así como del sustrato completo, obtuvieron valores de resistencia tanto a la tensión como a la compresión mayores a la mezcla patrón. Adicionalmente, todos los promedios tanto de resistencia a la tensión como de resistencia a la compresión obtenidos en las mezclas con adición de la nanocelulosa aislada presentaron resultados superiores a las mezclas con adición del sustrato completo.

Agradecimientos. Agradezco a todas las instituciones, las empresas y a las personas que ayudaron directa e indirectamente en la realización de este proyecto: *Universidad de Costa Rica (UCR), Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LanammeUCR), Laboratorio Nacional de Nanotecnología de Costa Rica (LANOTEC) del Centro Alta Tecnología (CENAT), Programa de Infraestructura de Transporte (PITRA), Centro Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CITA), Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto del*

Tecnológico de Costa Rica (TEC), Agrovet El Colono y El Colono Construcción, Agrícola Agromonte S.A., Fibras de Centroamérica S.A. (FIDECA) del grupo Sociedad Agro-Industrial San Cristóbal (SAISC), Cámara Nacional de Productores y Exportadores de Piña (CANAPEP)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Dufresne A “Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals”, *Molecules* **15(6)**, 4111 (2010)
- [2] Dávila M “Efecto de la Adición de Fibras Sintéticas sobre las Propiedades Plásticas y Mecánicas del Concreto”. Tesis para optar por el grado de Maestro en Ingeniería, D.F., México, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma De México, 2010.
- [3] Mendoza C, Aire C, Davila P “Influencia de las fibras de polipropileno en las propiedades del concreto en estados plástico y endurecido”, *Concreto y cemento. Investigación y Desarrollo*, **2(2)**, 1 (2011)
- [4] COEX Costa Rica. *Exportaciones*. Consultado 8 octubre 2016. <http://www.coexcr.com/exportaciones.html>. (2016)
- [5] Cámara Nacional de Productores y Exportadores de Piña (CANAPEP). *Producción de piña se recupera en el 2016*. Revista Piña de Costa Rica, Consultado 6 setiembre 2017. https://issuu.com/revistapinadecostarica/docs/pin_a_de_cr_24 (2017)
- [6] Ayala J, Barbosa C “Determinación de la resistencia a la tracción y tenacidad de un material compuesto a partir de bagazo de caña de azúcar y almidón de yuca, a través de los ensayos de tensión”. Tesis para optar por el título de Ingeniero Mecánico, Bogotá, Colombia, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Santo Tomás, 2014.
- [7] Gómez J “Desarrollo de nueva tecnología en el sector piñero”. Extraído el 10 de julio, 2017 de <https://issuu.com/prensatec/docs/informatec316>. (2011, Septiembre)
- [8] Córdoba M “Determinación del efecto de la concentración de la base NaOH, de la celulosa y celobiosa en la hidrólisis para la producción de etanol a partir del rastrojo de la piña”. Proyecto de graduación para optar por el grado de licenciatura en Ingeniería Química, San José, Costa Rica, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, 2011
- [9] Moya R, Camacho D “Producción e industrialización de las fibras naturales obtenidas a partir de la mata de piña (Ananas comosus) cultivada en Costa Rica”, *Ingeniería Forestal, Tecnológico de Costa Rica*, Cartago, Costa Rica (2011)
- [10] Nadirah W, Jawaid M, Al Masri A, Khalil H, Suhaily S, Mohamed A “Cell wall morphology, chemical and thermal analysis of cultivated pineapple leaf fibers for industrial application”, *J. Polymers and the Environment*, **20(2)**, 404 (2012)
- [11] Khalil H, Alwani M, Omar A “Distribution, and cell wall structure of malaysian plant waste fibers”, *BioResources*, **1**, 220 (2006)
- [12] Mészáros E, Jakab E, Várhegyi G, Szepesváry P, Marosvölgyi B “Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **72**, 317 (2004)
- [13] Muñoz F, Ballerini A, Gacitúa W “Variabilidad de las propiedades físicas, morfológicas y térmicas de la fibra de corteza de Eucalyptus nitens”, *Maderas. Ciencia y tecnología*, **15(1)**, 17 (2013)
- [14] Yang H, Wolcott M, Kim H, Kim H “Thermal properties of lignocellulosic filler-thermoplastic polymer bio-composites”, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **82(1)**, 157 (2005)
- [15] Blasi C “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”, *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 47 (2008)
- [16] Gani A, Naruse I “Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass”, *Renewable Energy*, **32**, 649 (2007)
- [17] Prins M, Ptasinski K, Janssen F “Torrefaction of wood – Part 1. Weight loss Kinetics”, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **77(1)**, 28 (2006)
- [18] Shafizadeh F “Pyrolytic reactions and products of biomass. Fundamentals of biomass thermochemical conversion”. Londres, Elsevier 1985
- [19] Cho S, Choi Y, Park D, Heo S, Kim D, Jin H “Cellulose nanocrystals with high thermal stability and their nanocomposites with poly (lactic acid)”. En: *18th International Conference on Composite Materials 2009*, Korea, Inha University, 2009
- [20] Camacho M, Corrales Y, Lopretti M, Bustamante L, Moreno G, Alfaro B, Vega J “Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Derived from Pineapple Peel Residues”, *J. Renewable Materials*, **5(3-4)**, 275 (2017)
- [21] Bodírlău R, Teacă C “Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides”, *Romanian J. Physics*, **54 (1-2)**, 93 (2009)
- [22] Ibrahim, I, Hussin, S, Al-Obaidi, Y “Extraction of cellulose nanocrystalline from cotton by ultrasonic and its morphological and structural characterization” *Int. J. Mater. Chem. Phys*, **1**, 99 (2015)

- [23] Fan M, Dai D, Huang B “Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibers”, *China: Intech Open Science* (DOI: 10.5772/35482) (2012)
- [24] Kumar A, Singh Y, Veena C, Kant N “Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste”, *J. Mat. Phys. Chem.*, **2**, 1 (2014)
- [25] Lin N, Geze A, Wouessidjewe D, Huang J, Dufresne A “Biocompatible Double-Membrane Hydrogels from Cationic Cellulose Nanocrystals and Anionic Alginate as Complexing Drugs Codelivery”, *ACS J. Applied Material Interfaces*, **8(11)**, 6880 (2016)
- [26] Xu L, SAPPI (Comunicación Personal, 28 de mayo del 2018)
- [27] Peters S, Rushing T, Landis E, Cummins T “Nanocellulose and Microcellulose Fibers for Concrete”. *National Academy of Sciences, Engineering and Medicine* (2142), 25 (2014)
- [28] Risson T “How MFC can improve concrete rheology”. Extraído el 22 de julio, 2017 de <https://blog.exilva.com/how-mfc-can-improve-concrete-rheology> (2016)
- [29] Sun X, Wu Q, Lee S, Qing Y, Wu Y “Cellulose Nanofibers as a Modifier for Rheology, Curing and Mechanical Performance of Oil Well Cement”, *Scientific Reports. UK*, 6(31654) (2016)
- [30] Norma ASTM C494 – Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete. Filadelfia (Estados Unidos): American Society for Testing and Materials, 2009.
- [31] Revista Promateriales (ProMat) Aditivos de Hormigón y Mortero, La Química entre Materiales. *Revista Promateriales*, **5**, 92 (2009)
- [32] Norma ASTM C307 – Standard Test Method for Tensile Strength of Chemical-Resistant Mortar, Grouts, and Monolithic Surfacing. Filadelfia (Estados Unidos): American Society for Testing and Materials, 2003
- [33] Norma ASTM C109 – Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). Filadelfia (Estados Unidos): American Society for Testing and Materials, 2016