

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**EFECTO DE LA SEPIOLITA Y DE NUEVAS FIBRAS
ALTERNATIVAS CELULÓSICAS EN EL
COMPORTAMIENTO DE SUSPENSIONES DE
FIBROCEMENTO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Rocío Jarabo Centenero

Bajo la dirección de los doctores

Carlos Negro Álvarez
Elena de la Fuente González

Madrid, 2013

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**EFFECTO DE LA SEPIOLITA Y DE NUEVAS
FIBRAS ALTERNATIVAS CELULÓSICAS EN EL
COMPORTAMIENTO DE SUSPENSIÓNES DE
FIBROCEMENTO**

MEMORIA

**Que para optar al grado de Doctor por la
Universidad Complutense de Madrid presenta**

Dña. Rocío Jarabo Centenero

2012

CARLOS NEGRO ÁLVAREZ, CATEDRÁTICO Y ELENA DE LA FUENTE GONZÁLEZ, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

INFORMAN

Que el trabajo de investigación titulado “EFECTO DE LA SEPIOLITA Y DE NUEVAS FIBRAS ALTERNATIVAS CELULÓSICAS EN EL COMPORTAMIENTO DE SUSPENSIONES DE FIBROCEMENTO”, ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química, dentro de los proyectos del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel de la Universidad Complutense de Madrid y constituye la memoria que presenta DÑA. Rocío Jarabo Centenero, para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente, en Madrid a 15 de Octubre de 2012

Carlos Negro Álvarez

Elena de la Fuente González

RESUMEN

Esta tesis contribuye a la mejora económica y medioambiental del proceso Hatschek de fabricación de fibrocemento sin amianto a través de la modificación de las formulaciones de fibrocemento de dos maneras diferentes:

1º.- Mediante la adición de sepiolita, con el fin de mejorar las propiedades de la matriz, así como las interacciones matriz-fibra, lo que afecta no sólo al proceso, sino a la calidad del producto final obtenido.

2º.- Mediante la utilización de residuos agrícolas como fuente alternativa de fibras, a través de nuevos procesos de cocción de bajo impacto ambiental. El empleo de estas fibras como fibras de refuerzo en la producción de fibrocemento, reduce el coste de la materia prima y aumenta la sostenibilidad medioambiental y económica del proceso.

Este trabajo proporciona un conocimiento fundamental, acerca del efecto de la sepiolita y del empleo de fibras de celulosa procedentes de residuos, sobre los procesos de floculación, retención y drenaje de las suspensiones de fibrocemento, así como sobre las propiedades mecánicas y físicas de los materiales compuestos resultantes.

Los resultados obtenidos demuestran:

1º.- Que el empleo de la **sepiolita** aumenta el tamaño del flóculo y su estabilidad, mejora la retención de sólidos y reduce el efecto retardante de la poliácridamida aniónica sobre el drenaje, permitiendo aumentar la productividad del proceso Hatschek de fabricación de fibrocemento. La elección de una sepiolita adecuada, es crucial para obtener buenos resultados en las propiedades del producto final.

2º.- La viabilidad del empleo de pastas obtenidas a partir de los residuos de los cultivos de la cañamiza y de maíz como fuentes de fibras de celulosa en la producción de fibrocemento, presentando estas pastas similitudes morfológicas con las pastas de pino utilizadas actualmente. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y del producto final, el proceso de cocción óptimo entre las opciones estudiadas, para la paja de **cañamiza**, fue el proceso organosolv y, para el tallo de **maíz**, fue el proceso semi-químico.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer al Prof. Carlos Negro y a la Prof. Helena de la Fuente el apoyo prestado durante los años de mi tesis, así como por la confianza que han depositado en mí.

Gracias a la Prof. Ángeles Blanco, por darme la oportunidad de formar parte de este grupo. Y al resto de profesores y compañeros del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel donde he llevado a cabo esta tesis, en especial al Prof. Julio Tijero y la Prof. M^a Concepción Monte que me han mostrado siempre su apoyo y ánimo.

He de agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de mi beca pre-doctoral de Formación de Personal Investigador que he disfrutado desde el 2008. Así como a los suministradores de la materia prima: grupo LEPAMAP de la Universidad de Girona por proporcionarnos la cañamiza y el maíz. Y a TOLSA SA, de Madrid, por proporcionarnos la sepiolita usada en esta tesis doctoral.

También deseo agradecer la colaboración en mi Estancia en el Laboratorio Rural de Construcción de la Universidad de Sao Paulo, Brasil, al Prof. H. Savastano Jr., Sergio Santos, Zaqueu Dias, Viviane da Costa y Priscila Ayleen,

No podría olvidarme de mis más preciados compañeros, que sin ellos no podría haber continuado en muchas ocasiones, gracias a Mónica, Patricio, Paloma, Esperanza, Ana y por último y no por ello menos importante, la más pesada, Isabel.

Gracias a mi mejor amiga y hermana Marisol, quien ha estado siempre a mi lado de manera incondicional y la que ha hecho posible que haya alcanzado esta meta tan importante. Muchísimas gracias Jorge, por querer formar parte de mi vida, levantarme en mis malos momentos y apoyarme siempre, en lo bueno y en lo malo. No me puedo olvidar tampoco de mi abuela Rosario ni de Teo, gracias por todo lo que me habéis dado.

Dedico íntegramente esta tesis doctoral a la mujer que más admiro, por su coraje y valentía, que fue madre y padre a la vez, que luchó contra viento y marea. Como decirte lo orgullosa que me siento de ser tu hija, me has dado una vida llena de felicidad y amor. Mamá, has luchado y con esto te demuestro, que has vencido!!

CON TODO MI CARIÑO A TI, MADRE CORAJE.

Tal vez sobren las palabras, pues sé que lees mis pensamientos.
Tal vez sobre evocarte cada día, pues aunque no te sienta estás
junto a mí.

Tal vez caigan mis lágrimas al tratar de recordarte
Tal vez sobren mis quejidos, que demuestran el dolor de mi alma.
Tal vez sobre mi tristeza, al no poseer recuerdo alguno de ti.
Pero lo que nunca podrá sobrarme papá, es amor para ti,
y aunque poco te tuvo la vida junto a mí, no bastó para olvidarte.

LISTA DE PUBLICACIONES

Esta tesis doctoral (2008-2012) ha dado lugar a una serie 6 de publicaciones originales enumeradas a continuación.

- I. **R. Jarabo**, E. Fuente, A. Moral, A. Blanco, L. Izquierdo, C. Negro. "Effect of sepiolite on the flocculation of suspensions of fibre-reinforced cement". Cement and Concrete Research 40 (2010) 1524–1530.
- II. E. Fuente, **R. Jarabo**, A. Moral, A. Blanco, L. Izquierdo, C. Negro. "Effect of sepiolite on retention and drainage of suspensions of fiber-reinforced cement". Construction and Building Materials 24 (2010) 2117–2123.
- III. **R. Jarabo**, E. Fuente, H. Savastano Jr., C. Negro. "Effect of sepiolite on mechanical and physical properties in fiber reinforced cement". Enviado a ACI Materials Journal.
- IV. **R. Jarabo**, M^a.C. Monte, A. Blanco, C. Negro, J. Tijero. "Characterisation of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production. Industrial Crops and Products 36 (2012) 14–21.
- V. **R. Jarabo**, E. Fuente, M.C. Monte, H. Savastano Jr., P. Mutje, C. Negro. "Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties". Industrial Crops and Products 39 (2012) 89–96.
- VI. **R. Jarabo**, M.C. Monte, E. Fuente, S.F. Santos, C. Negro. "Corn stalk from agricultural residue used in fiber-cement production". Industrial Crops and Product 43 (2013) 832-839.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Fibrocemento	1
1.2 Proceso Hatschek	5
1.3 Empleo de sepiolita como agente reológico en fibrocemento	9
1.4 Fibras de refuerzo empleadas en composites de cemento	12
1.5 Residuos agrícolas.....	14
2. NECESIDADES Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	19
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
3.1 Materiales.....	23
3.2 Métodos	27
3.2.1 Caracterización morfológica de pastas	27
3.2.2 Estudio de la floculación de las suspensiones de fibrocemento	30
3.2.3 Estudio de la retención y el drenaje de las suspensiones de fibrocemento	34
3.2.4 Preparación de las probetas de fibrocemento	35
3.2.5 Determinación de las propiedades mecánicas de las probetas de fibrocemento	37
3.2.6 Determinación de las propiedades físicas de las probetas de fibrocemento	39
4. RESULTADOS.....	41
4.1 Efecto del empleo de la sepiolita en la fabricación y propiedades del fibrocemento	41
4.1.1 Optimización de la dosis de sepiolita	41
4.1.2 Selección de la APAM y optimización de su dosis.....	43

4.1.3 Efecto de la sepiolita sobre la floculación de fibrocemento y las propiedades de los floculos.....	45
4.1.4 Interacción de los diferentes componentes aislados del fibrocemento con APAM. Efecto de la sepiolita.....	49
4.1.5 Efecto de la sepiolita sobre la retención de sólidos...	55
4.1.6 Efecto de la sepiolita sobre el proceso de drenaje	57
4.1.7 Efecto de la sepiolita y del PVA sobre las propiedades mecánicas del fibrocemento.....	61
4.1.8 Efecto de la sepiolita y PVA sobre las propiedades físicas del fibrocemento.....	64
4.2 Empleo de fibras celulósicas alternativas en la fabricación de fibrocemento.....	67
4.2.1 Efecto del empleo de pastas procedentes de la paja de cañamiza sobre la fabricación y la calidad del fibrocemento.....	68
4.2.2 Efecto del empleo de pastas obtenidas a partir de tallos de maíz en la fabricación y calidad del fibrocemento.....	77
5. CONCLUSIONES.....	87
6. RECOMENDACIONES.....	91
7. BIBLIOGRAFÍA.....	93
ANEXO 1. Índice de figuras	107
ANEXO 2. Índice de Tablas	111
PUBLICACIONES ORIGINALES	

NOMENCLATURA

A	Masa inmersa de la probeta
APAM	Poliacrilamida aniónica
B	Masa húmeda de la probeta
b	Anchura de la probeta
C	Masa seca de la probeta
C_i	Marca de clase del canal estadístico i
EE	Energía específica
FAO	Food and Agriculture Organization
h	Altura de la probeta
k	Número de canales de la distribución de tamaño de cuerda
L	Linneo
L_{MAX}	Carga máxima
L_{LOP}	Punto más alto de la porción lineal de la curva tensión vs deflexión
LOP	Límite de proporcionalidad
MOE	Módulo elástico
MOR	Módulo de rotura
n_i	Número de cuentas correspondiente al canal estadístico i
PAN	Poliacrilonitrilo
PP	Polipropileno
PVA	Polivinilalcohol
P_1	Presión medida después de la presurización de V_r (Psi)
P_2	Presión medida después de meter el porta muestra V_c (Psi)
S_{inf}	Longitud mayor de las mordazas para romper la probeta
S_{sup}	Longitud menor de las mordazas para romper la probeta
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SR°	Grados Schopper-Riegler (medida del grado de refino)

$\text{tg } \alpha$	Pendiente inicial de la curva, tensión vs deflexión
V_c	Volumen del porta muestra (16.163 cm ³)
V_p	Volumen de la muestra
V_r	Volumen de referencia (8.068 cm ³)
W	Peso seco de la muestra
X_i	Valor de la medida
X_{media}	Valor medio de dos medidas
$Y_{i,u}$	Frecuencia del C_i en la distribución no ponderada de tamaño de cuerda
$Y_{i,s}$	Frecuencia del C_i en la distribución de tamaño de cuerda ponderada cuadráticamente
δ	Deflexión de la probeta

1. INTRODUCCIÓN

Los morteros y hormigones son materiales con excelentes propiedades para su uso en la construcción, pero presentan escasa resistencia a la tracción y ductilidad, propiedades que son necesarias para las armaduras de refuerzo. Por este motivo y para solventar el problema, se empezaron a incorporar fibras de refuerzo en los nuevos materiales, como es el caso de la fabricación de fibrocemento. Estas fibras aportan las propiedades mecánicas necesarias y dan una mayor resistencia a la flexión (*Beaudoin, 1990*).

1.1 FIBROCEMENTO

El fibrocemento es un material utilizado en la construcción, constituido originalmente, por una mezcla de cemento Portland y fibras de refuerzo (tradicionalmente amianto), con lo que se conseguía una gran resistencia al aprovechar las propiedades físicas y químicas del amianto (resistencia mecánica, incombustibilidad, nula biodegradabilidad, baja conductividad química, resistencia al ataque químico, etc.).

El origen del fibrocemento se remonta a 1900, año en el que fue ideado por Ludwig Hatschek, un ingeniero austríaco. El uso de materiales de fibrocemento alcanzó su máximo auge en los años 70.

La mezcla de los productos se realizaba, orientando las fibras de amianto (o asbesto), y repartiéndolas en toda la masa de cemento, constituyendo así un elemento ideal para resistir las fatigas derivadas de los esfuerzos de tensión y compresión. Los materiales de fibrocemento son denominados materiales no friables, cuya característica es que necesitan de herramientas mecánicas para fragmentarse y emitir fibras de amianto.

La “uralita” (fibrocemento), nombre comercial con el que se conoce a los elementos así constituidos en nuestro país, se empleaba en la fabricación de numerosos elementos constructivos, como podían ser, planchas lisas y onduladas para cubiertas de uralita, tuberías para agua a presión, para drenaje o alcantarillado por gravedad, depósitos de almacenamiento de agua en viviendas y granjas, chimeneas, canaleras y cumbreas.

En la actualidad, se ha dejado de usar el amianto para la producción de fibrocemento como fibra de refuerzo, debido a los

problemas de salud pública derivados de su uso (apartado 1.2 de esta tesis). En España, el uso del amianto empezó a decaer a partir de los años 80, hasta que se prohibió en Europa. En la actualidad, sólo algunos países, como Canadá, Sudáfrica y Rusia, continúan usándolo debido a que son países productores de amianto.

Como consecuencia, se han desarrollado diferentes formulaciones que permiten obtener un producto de similares características, con unas mínimas modificaciones del proceso de producción, pero con diferentes tipos de fibras de refuerzo. En este sentido, los sistemas de fibrocemento han evolucionado utilizándose un conjunto de fibras de refuerzo como son las fibras de celulosa (*Agopyan y col. 2005*), fibra de vidrio (*Daniel y col. 1996*), fibras de polivinilalcohol (PVA), de polipropileno (PP) (*Rice y col. 1988*) y de poliacrilonitrilo (PAN), que aportan las propiedades mecánicas necesarias al producto sin amianto, en determinadas aplicaciones. Sin embargo, el empleo de estas fibras, conlleva un coste superior, bien por su mayor precio con respecto a las fibras de amianto, o bien por la necesidad de aditivos adicionales.


Para formar el composite es necesario que exista suficiente interacción entre las fibras de refuerzo y las cargas minerales. Las fibras de amianto son más finas y densas que las de celulosa, PVA, PP o PAN, tienen una mayor superficie específica, y son inorgánicas, con lo que su interacción con la matriz mineral (cemento) era más intensa (*Soroushian y col. 2004*) y su compatibilidad con ésta era mucho mayor que la de las fibras orgánicas.


Como consecuencia de eso, es necesaria la utilización de floculantes para mejorar la retención de minerales en la producción de fibrocemento, sobre todo, cuando las fibras de refuerzo utilizadas son de PVA o de celulosa (*Negro y col. 2006a, 2006b, 2006c; Castells y Álvarez, 1988*). Hasta ahora, estas fibras son las más utilizadas, debido al bajo coste y elevada disponibilidad de la celulosa. A pesar de que estas fibras aportan una mayor elasticidad al producto (*Hannant, 1995*), su naturaleza, los compuestos orgánicos que las acompañan y la presencia de determinados grupos funcionales en los floculantes necesarios, reducen la resistencia mecánica del producto final (*Miller y Moslemi, 1991*).

1.1.1 Amianto

Los términos de amianto o asbesto, son los nombres genéricos de un grupo de seis minerales fibrosos de silicatos hidratados que se presentan en la naturaleza en forma fibrosa y estructura cristalina.

Las diferentes variedades de amianto se pueden clasificar en dos grandes grupos (**figura 1**):

 **Serpentinas**, que es el crisotilo o amianto blanco, fue el más utilizado en España, ya que tiene menos dureza y es más fácil de trabajar.

 **Anfiboles**, como la crocidolita o amianto azul, el más peligroso aunque se sigue usando industrialmente a pesar de los riesgos de salud que conlleva, cuyos yacimientos se encuentran en Sudáfrica y Australia; la amosita o amianto marrón, poco empleada en nuestro país; la antofilita o amianto gris; la actinolita o amianto-actinolita y la tremolita o amianto-tremolita.



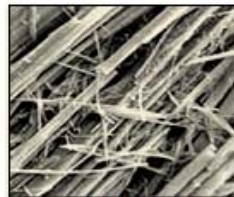
Crisotilo



Crocidolita



Serpentina



Anfíbol

Figura 1. Variedades de las fibras de amianto.

El amianto comenzó a utilizarse de modo generalizado a partir de la revolución industrial (finales del siglo XIX), debido a sus especiales características de resistencia térmica, acústica, a los agentes químicos y a la rotura por tracción, junto a su gran flexibilidad, aunque es durante el siglo XX cuando se alcanzaron mayores cotas de producción de los materiales que contenían amianto.

Tradicionalmente el amianto ha sido usado mayoritariamente como fibra de refuerzo en composites de fibrocemento. Este presenta un alto grado de retención por la mineralización de sus partículas, permite un fácil procesado del producto final, confiere buenas propiedades reológicas a la mezcla de fibras y cemento, posibilitando la estandarización del proceso, y tiene bajo coste (*Brown, 1998; Michaels y Chissick, 1979*).

1.1.2 Efecto y retirada del amianto

Los primeros efectos nocivos del amianto empezaron a describirse en el año 1907. El inglés H. Montague Murray expuso el primer caso de fibrosis pulmonar consecuencia de la exposición al amianto en 1900 y publicado en la “Charing Cross Gazette Hospital” de Londres. Aunque anteriormente ya se relacionó el amianto con el cáncer de pulmón y el mesotelioma, no es hasta 1955 cuando se demostró su relación con el cáncer y en 1960 con el mesotelioma.

Actualmente el amianto está calificado en la Unión Europea como sustancia cancerígena de primera categoría (Tipo A1). Es por ello que todos los países miembros han prohibido la utilización del amianto como materia prima y la comercialización de productos que contienen amianto en su composición.

En el año 1989 se inició el proceso de limitación a la comercialización y uso. En España, el 17 de Diciembre de 2001, entró en vigor la prohibición total de fabricar productos que contuvieran amianto, tales como el fibrocemento.

En Diciembre de 2001, adelantándose a la fecha establecida por la Comunidad Europea, se prohibía la utilización de la variedad de amianto, crisotilo, único que todavía se utilizaba ya que la crocidolita (amianto azul) y la amosita (amianto marrón), fueron prohibidos en 1984 y 1993, respectivamente.

A partir del 7 de junio de 2002, se prohibía la comercialización e instalación de amianto y productos que lo contuviesen debido a los problemas de salud asociados a su uso (asbestosis), por lo que se hizo patente la necesidad de sustituir las fibras de amianto por otro tipo diferente de fibras, que no fuesen nocivas para la salud humana y con la que se obtuviesen buenos resultados en la fabricación de fibrocemento. Actualmente se comercializa fibrocemento sin amianto.

1.2 PROCE SO HATSCHEK

La máquina Hatschek (**figura 2**) se usa principalmente para fabricar planchas onduladas y productos planos a partir de una suspensión acuosa de cemento, fibras y otros minerales que se introduce en unas tinas o depósitos que contienen tamices cilíndricos en los que se aplica vacío.



Figura 2. Maquina Hatschek.

La rotación del cilindro tamiz recoge en el fieltro una capa primaria de los materiales sólidos, mientras que la mayor parte del exceso de agua pasa a través de la malla del cilindro por efecto del vacío. Se forma así una torta sobre el cilindro que es transferida al fieltro, sobre el cual se acumulan las tortas formadas en el resto de los cilindros tamices.

A través del fieltro, se elimina más agua gracias a las cajas de vacío. Con el agua pasan los sólidos de menor tamaño que no quedan retenidos en el cilindro tamiz del fieltro (Cooke, 2002). El agua filtrada, saturada en Ca(OH)_2 , junto con los sólidos que han pasado con ella a través de los cilindros tamiz y del fieltro, se reutiliza para preparar la suspensión de fibrocemento, cerrando, de este modo, el circuito y minimizando así la pérdida de materias primas. Por lo tanto, la retención de sólidos es clave para evitar su acumulación en el sistema.

La elevada densidad y compatibilidad del amianto con el cemento garantizaba una buena retención de sólidos. Sin embargo, la baja densidad de la celulosa y su naturaleza orgánica dificultan su interacción con el cemento, por lo que éste no sería retenido. Esto imposibilitaría la formación de la lámina de fibrocemento. Por lo tanto, el empleo de floculantes es

fundamental en el proceso Hatschek para la fabricación de los compuestos de fibrocemento sin amianto (*Negro y col. 2007*).

La hoja húmeda formada se acumula en el rodillo formador hasta conseguir una placa de fibrocemento multilaminar con el grosor deseado. Esta placa multilaminar se somete a un proceso de curado durante el cual fragua el cemento y se desarrollan las propiedades mecánicas del producto.

La tecnología actual libre de amianto requiere el uso de una serie de productos individuales para adquirir algunas de las propiedades que le daba el amianto al fibrocemento. Dependiendo del uso del producto final y la tecnología de curado, esta serie de productos podría consistir en: (1) fibras de refuerzo y (2) aditivos para mejorar las propiedades de la matriz y/o las interacciones entre la matriz y las fibras. Entre las fibras de refuerzo empleadas en el proceso Hatschek se encuentran las fibras de celulosa y las fibras de PVA, PP y PAN. Y entre los aditivos se encuentra la sílice, la microsílice, el caolín, la alúmina, la sílice coloidal, las sepiolitas y los floculantes.

La correcta selección y clasificación del floculante es clave para conseguir una adecuada retención de partículas minerales, alta velocidad de drenaje, buena formación y, consecuentemente, una elevada eficacia global de la máquina (*Negro y col. 2005a; Yeung y col. 1997; Yu y Somasundaran, 1996*). Sin embargo, la mayoría de los trabajos de optimización del floculante se han llevado a cabo en las propias fábricas de fibrocemento, por lo que no se dispone de suficiente información pública.

Los floculantes, como se ha anticipado, no sólo aumentan la retención, sino que también afectan al proceso de drenaje y pueden tener un efecto negativo sobre la formación, ya que, si inducen la formación de flóculos demasiado grandes que perduren en la suspensión durante la formación de la hoja, comprometen su homogeneidad (*Blanco y col. 1997, 2002c; Gess, 1998*).

Por lo tanto, el tamaño de los flóculos y sus propiedades son un factor clave que influye sobre la retención, el drenaje y la formación. Lo ideal para que el sistema de retención sea eficaz, es una floculación efectiva, con una dosis mínima y la formación de flóculos suficientemente grandes y resistentes como para ser retenidos, pero sin que ello afecte a la estructura de la hoja final.

1.2.1 Parte húmeda del proceso. Importancia del empleo de floculantes

Negro y col. 2006b-2006c; 2005b-2005c, han llevado a cabo diferentes estudios para seleccionar los floculantes óptimos para el proceso Hatschek de producción de cemento reforzado con fibras de celulosa. Estos estudios han conducido, a la utilización de poliacrilamidas aniónicas (APAMs) como floculante en el proceso Hatschek (**figura 3**). La eficacia de estas APAMs se debe a la interacción de los grupos acrilato de la poliacrilamida aniónica, con los cationes divalentes de calcio disueltos en el agua saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que permiten la interacción de las APAMs con las partículas aniónicas de cemento.

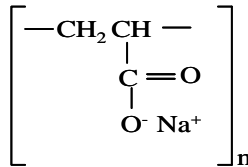


Figura 3. Estructura química de la poliacrilamida aniónica.

De esta forma, las cadenas de polímero APAM forman puentes entre las diferentes partículas (**figura 4**) (Negro y col. 2006b, 2005a).

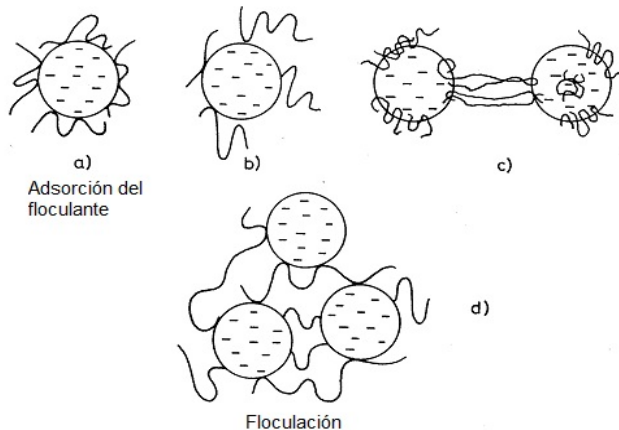


Figura 4. Mecanismo de floculación por puentes para partículas aniónicas. a) El polielectrolito de alto peso molecular cargado positivamente, es adsorbido sobre la superficie negativa de la partícula; b) los lazos y colas del polímero se extienden hacia el medio de dispersión; c) los lazos y colas del polielectrolito adsorbido se adsorben sobre una segunda partícula formando un puente entre las otras partículas y d) formación de agregados que permiten la floculación.

La utilización de fibras de celulosa y de APAMs afecta considerablemente a la resistencia del producto, debido a que los grupos fenólicos de los extractivos de la madera y los grupos acrilato de los polímeros ralentizan el fraguado (*Negro y col. 2005a; 2005b; Miller y Moslemi, 1991*). Por lo tanto, se debe optimizar su uso, para minimizar dicho efecto.

1.2.2 Curado de la placa

Para solventar el problema de la ralentización del fraguado provocado por la presencia de fibras de celulosa, la industria ha adoptado dos soluciones dando lugar a dos tecnologías diferentes:

- **Tecnología de curado en autoclave**, que se basa en la utilización de altas presiones y temperaturas para acelerar el proceso de fraguado y reducir la alcalinidad de la matriz, lo que permite la utilización de las fibras de celulosa como únicas fibras de refuerzo, pero requiere una mayor inversión en inmovilizado (prensa, autoclave) y, elevado consumo de energía y aditivos (floculantes). Sin embargo, las fibras de celulosa utilizadas son notablemente más baratas que las fibras sintéticas, lo que, en algunos países, compensa el aumento del coste. Esta tecnología está implantada desde finales de los años 80 en Australia y en Estados Unidos, principalmente por la empresa James Hardie & Co.

- **Tecnología de curado al aire**, implantada en Europa por la empresa Eternit, no requiere el uso de prensa ni de autoclave porque se sustituye parte de las fibras de celulosa por fibras sintéticas de PVA, de elevado precio pero sin efecto sobre el fraguado. Esta tecnología, permite ahorrar en inmovilizado y energía (más cara en Europa que en USA), pero el curado es más difícil de controlar y requiere, igualmente, el uso de floculantes (*San Pio, 2003*).

El producto así obtenido, aún presenta ciertos problemas derivados de las propiedades de la celulosa, como son la baja estabilidad dimensional y la tendencia al agrietamiento en los bordes, sobre todo cuando está expuesto a marcados cambios de temperatura y humedad. La solución actual para este problema consiste en la utilización de mica en la formulación del composite. Este mineral relativamente barato reduce el agrietamiento y

aumenta considerablemente la estabilidad dimensional. Sin embargo disminuye la adhesión interlaminar de las placas de fibrocemento.

1.3 EMPLEO DE SEPIOLITA COMO AGENTE REOLÓGICO EN FIBROCEMENTO

La sepiolita es una arcilla que se ha formado bajo condiciones particulares de la zona de Madrid, es decir, medio alcalino o rico en cuarzo, clima semiárido con grandes contrastes climáticos, con periodos de intensa sequía e inundación, sobre subsuelos sin actividad tectónica (*Martínez-Ramírez y col. 1994*). De hecho, el yacimiento más importante del mundo de este mineral, dada su pureza (superior al 90%) y su magnitud (70% de las reservas mundiales) es el depósito situado en la región de Vallecas-Vicálvaro (Madrid) y que se explota a cielo abierto.

A pesar de que España posee los mayores y mejores depósitos a nivel mundial de sepiolita y del elevado potencial que sus propiedades morfológicas confieren a este mineral, el 80% de la producción se destina a una aplicación de reducido valor añadido: absorbente de orines para mascotas. Por lo tanto, la búsqueda de aplicaciones de mayor relevancia tecnológica para este material es una oportunidad económica única que podría llegar a suponer una ventaja estratégica en un futuro próximo para este sector.

El 20% de la producción se comercializa para otras aplicaciones de mayor valor añadido, tales como aditivos en los piensos para animales, portadores de insecticidas y herbicidas de liberación lenta, agentes decolorantes, aditivos reológicos, aditivos en el proceso de refinado de aceite, tratamiento de aguas residuales, agentes para la eliminación de olores y como aditivos en la industria del papel. Sin embargo, el abanico de aplicaciones de este material aún está desplegándose dada la peculiar estructura de este mineral (*Bai y Bai, 2004; Álvarez, 1984*).

1.3.1 Características estructurales y texturales

La sepiolita es un silicato magnésico hidratado, perteneciente a la subclase de los filosilicatos, cuya fórmula es: $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \times 6H_2O$

Su estructura es similar a la del talco y las arcillas. A diferencia de éstas, su estructura cristalina (**figura 5**) se

caracteriza por la presencia de canales paralelos que pueden contener varias moléculas de agua (Lu y col. 2005) y que están rodeados de átomos de magnesio (en las "caras" de los canales) y de silicio (en el "suelo" y "techo" de estos canales).

Esta estructura peculiar hace que el mineral de sepiolita aparezca en forma de agregados de partículas aciculares (en vez de laminas como es el caso del resto de los minerales de la arcilla). Las dimensiones de estas acículas son coloidales: de 1-2 μm de longitud y aproximadamente 0.2 μm de espesor.

Por otra parte, la presencia de los canales entre acículas confiere a las partículas de sepiolita una enorme superficie específica, del orden de 300 m^2/g , accesible, principalmente a moléculas pequeñas, de tamaños menores de 10 nm. La superficie específica de la sepiolita, alcanza el más alto de los valores registrados para materiales naturales.

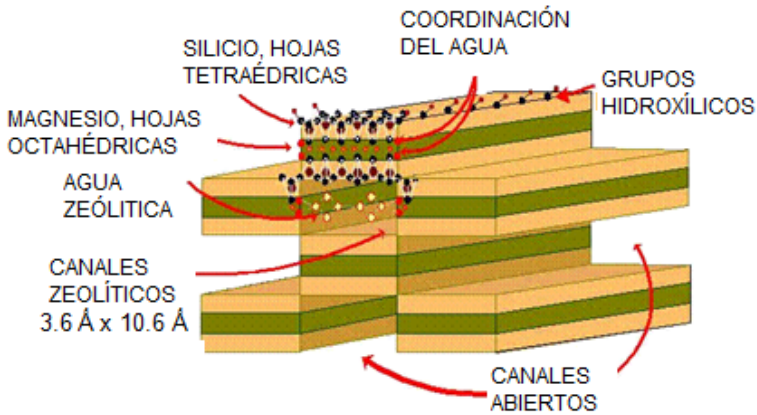


Figura 5. Estructura cristalina de la sepiolita.

La presencia de grupos hidroxilo confiere a dicha superficie una significativa densidad de carga aniónica y la capacidad de interactuar con los cationes disueltos. Esto facilita la dispersión de las acículas en agua saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La existencia de centros activos de adsorción sobre su superficie, átomos de oxígeno de la capa de tetraedros de sílice, moléculas de agua coordinadas por los iones de magnesio de los bordes de la estructura y, finalmente, grupos silanoles originados por la rotura de enlaces (Si-O-Si) permite, la adsorción selectiva de distintos tipos de moléculas.

Una de las características más importantes de la sepiolita es la estabilidad térmica y química de su estructura, que permite

alcanzar altas temperaturas (300 °C) (Sandí y col. 2002) y variar el pH en un amplio intervalo (entre 3-14). Además tiene muy baja sensibilidad electrolítica. Estas características son esenciales debido a la elevada saturación catiónica media de las suspensiones de fibrocemento y a su elevado pH. Además de todo esto, la sepiolita no es reactiva durante el proceso de hidratación del cemento.

Las moléculas de agua presentes en los canales entre acículas pueden desaparecer gradualmente cuando se calienta el mineral. Si se eliminan todas las moléculas de agua, la estructura cristalina original se modifica irreversiblemente y la sepiolita pierde gran parte de su superficie específica y, por tanto, su capacidad de absorción y su poder adsorbente.

La sepiolita presenta una morfología acicular (**figura 6**) formándose en su empaquetamiento un material de elevada porosidad y baja densidad aparente. Al desaglomerar estas acículas, de tamaño coloidal, mediante su dispersión en un determinado sistema, se forma una red tridimensional responsable de las propiedades reológicas de las suspensiones coloidales de sepiolita. Esta estructura contribuye a la distribución homogénea de partículas en el sistema en el que se incorpora y modifica su comportamiento reológico.

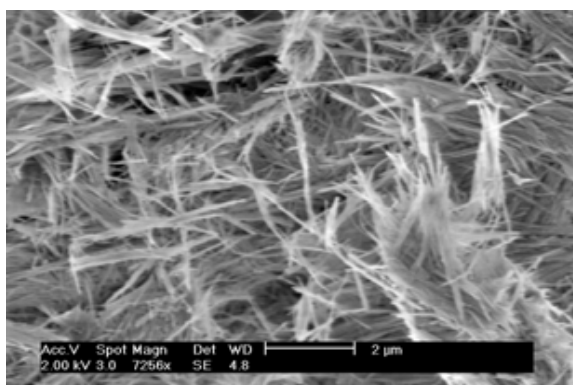


Figura 6. Morfología de la sepiolita dispersa en agua.

Por lo tanto, una de las aplicaciones tecnológicas de la sepiolita es como agente reológico en las formulaciones típicas empleadas en la fabricación de elementos estructurales en base a fibrocemento mediante el proceso Hatschek (Kang y col. 2008; Pérez y Álvarez, 1988).

Este aditivo reológico, se usa con el fin de mejorar las propiedades reológicas de la mezcla, lo que se traduce en la estabilización del proceso, al facilitar el flujo de la suspensión de

fibroceamiento. Además, aumenta la adherencia entre las láminas y mejora el acabado superficial del producto (*He y col. 1996*).

Algunos autores han obtenido significativas mejoras en las propiedades mecánicas del fibroceamiento cuando se añade un 10% de sepiolita (sobre sólido seco) como aditivo (*Kavas y col. 2004*). Las dimensiones coloidales de las “fibras” de sepiolita y su elevada interacción con el resto de los componentes del fibroceamiento son responsables del incremento de la homogeneidad de la suspensión de fibroceamiento, lo que mejora la formación de la hoja. Sin embargo, este porcentaje es en torno a 10 veces superior a la cantidad comúnmente empleada.

La introducción de aditivos en base a sepiolita puede permitir además una reducción en la concentración de microsílíce necesaria en la formulación.

1.4 FIBRAS DE REFUERZO EMPLEADAS EN COMPOSITES DE CEMENTO

Entre los sustitutos del amianto, se distinguen cuatro tipos diferentes de fibras, que conducen a la obtención de productos con aplicaciones muy diferentes. Destacando, por su importancia, las fibras de vidrio, las fibras de acero, las fibras sintéticas y las fibras naturales.

1.3.1 Cemento reforzado con fibras de acero

El cemento reforzado con fibras de acero, es un material caracterizado por su alta resistencia, que se incrementa con la longitud de la fibra. Sin embargo, un exceso en longitud de dichas fibras, hace que se formen pliegues, reduciendo las propiedades mecánicas del producto final.

Las fibras de acero mejoran significativamente las características mecánicas de los morteros y los hormigones, en términos de resistencia y tenacidad. Aunque también se incrementan la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión, la resistencia a la fatiga y la capacidad para resistir el agrietamiento y desprendimiento. (*Qi-sheng y col. 2008; Teng y col. 2008; Song y Hwang, 2004*).

1.3.2 Cemento reforzado con fibras de vidrio

La principal característica de las fibras de vidrio usadas en el refuerzo de cemento es su durabilidad en medio alcalino. Sin embargo, a largo plazo, las fibras sufren una reducción de la resistencia y ductilidad. Esto, puede atribuirse a:

- (a) La degradación de la fibra por los iones hidroxilos procedentes de la hidratación del cemento en la matriz.
- (b) Precipitación de los productos hidratados, especialmente el hidróxido de calcio.
- (c) Densificación de la matriz (cargas minerales) en la interfase (*Purnell y col. 2000; Marikunte y col. 1997; Bentur y Mindess, 1990*).

1.3.3 Cemento reforzado con fibras sintéticas

Las propiedades mecánicas del cemento reforzado con fibras sintéticas dependen de las propiedades individuales de las fibras y del porcentaje de éstas que se emplee. La adición de pequeñas cantidades de fibras cortas sintéticas a una matriz de fibrocemento mejora la respuesta mecánica del producto final (*Kim y col. 2008*).

Entre los diferentes tipos de fibras sintéticas empleadas como refuerzo, destacan: fibras acrílicas, de aramida, de carbono, de nylon, de poliéster, de polietileno y de polipropileno (*Hirai y col. 1993; Lirai y col. 1993*).

La mejora en las propiedades del fibrocemento varía en función de las características de la fibra sintética que se utiliza. Por ejemplo, las fibras de carbono se usan en fibrocemento como cargas en la matriz para mejorar las propiedades mecánicas, el comportamiento eléctrico, electromecánico y electromagnético. Estas fibras pueden emplearse combinadas también con fibras de acero, incrementando así la resistencia a la fractura de la interfase entre las fibras de acero y la matriz (*Laukaitis y col. 2009; Wang y col. 2008; Guan y col. 2006; Song y col. 2005; Jingyao y Chung, 2001*).

1.3.4 Cemento reforzado con fibras naturales

En las últimas décadas, se han realizado muchos esfuerzos para el desarrollo de fibrocemento con fibras naturales, con propiedades similares al amianto-cemento pero de la manera más económica posible, para ello, se han ensayado fibras procedentes de plantas, de minerales e incluso de animales.

Por ejemplo, *Guimarãesa y Coutts* han estudiado la viabilidad del empleo de fibras procedentes del bagazo de la caña de azúcar, de bambú y de coco, como material alternativo en el fibrocemento, por su elevada biodegradabilidad, baja masa específica, bajo coste y alta disponibilidad (*Guimarãesa y col. 2009; Coutts, 1988*).

La utilización de fibras de celulosa como agente de refuerzo en materiales compuestos para la construcción, ofrece muchas ventajas sobre otras fibras, como son las fibras de vidrio, ya que ofrece la posibilidad de fabricar productos con baja densidad y buena biodegradabilidad (*Li y col. 2006; Joshi y col. 2004; Mwaikambo y Ansell, 2003*).

Sin embargo, las fibras de celulosa también tienen algunas desventajas, como por ejemplo, presentan bajo módulo de elasticidad, alta capacidad de absorción de agua e hinchamiento, se descomponen en ambientes alcalinos, son susceptibles a ataques biológicos y tienen variabilidad en el resultado tanto de las propiedades mecánicas como las físicas (*Swamy, 1990*).

La baja durabilidad a largo plazo de las fibras celulósicas procedentes de recursos naturales se debe a su alta permeabilidad y a la poca resistencia química, especialmente en el caso de algunas fibras vegetales obtenidas de los sub-productos de la agricultura (*Savastano y col. 2009; Angelini y col. 2000*).

Para el uso de fibras naturales en fibrocemento, es necesario un conocimiento detallado de la morfología de la fibra para poder evaluar su posible aplicación y el efecto sobre la calidad del producto (*Bartl y col. 2004; Oksanen y col. 2000*).

1.5 RESIDUOS AGRÍCOLAS

Los residuos agrícolas, son aquellos que se generan a partir de cultivos de leña o de plantas anuales y los producidos en el desarrollo de actividades propias de este sector. Estos residuos proceden de los restos de cultivos o de limpiezas, que se hacen en el campo para evitar las plagas o los incendios. Los residuos forestales y agrícolas se generan por necesidades no energéticas, y son materiales que en principio no tienen calidad suficiente para otras aplicaciones (*Silva y col. 2010; Ismail, 2007; Pappu y col. 2007*).

La paja y los tallos de plantas anuales, al igual que ocurre con la madera, se consideran materiales compuestos naturales puesto que están formados principalmente por polisacáridos (celulosa y hemicelulosa) y lignina. Estos residuos de la agricultura son una

fuerza abundante, económica y de fácil acceso de biomasa renovable lignocelulósica.

Generalmente, los componentes de plantas anuales que no presentan un primer interés industrial o agrícola, bien se utilizan para alimentación animal o bien se dejan en los campos de cultivo como posterior abono. Como consecuencia de ser subproductos agrícolas, su coste relativo es muy bajo. Además, hay que considerar que la cantidad de biomasa generada por estas fuentes de fibras renovables es muy significativa y debería ser explotada. Por esta razón, el uso de estos residuos agrícolas como refuerzo para materiales compuestos es uno de los objetivos más importantes en las investigaciones actuales (*Ahankari y col. 2011; Ashori y Nourbakhsh, 2010; Rabi y col. 2009*).

Una de las posibles aplicaciones de estos residuos agrícolas, es la incorporación de fibras de celulosa como refuerzo en un polímero o en una matriz mineral. Esto podría suponer una incompatibilidad de la interfase entre las fibras y la matriz, pero este problema puede ser solventado mediante un pre-tratamiento químico de las fibras, con el fin de modificar la naturaleza química o propiedades de la superficie de la fibra (por ejemplo, el encolado de las fibras o la modificación de carga electrostática). El efecto de este tratamiento es una modificación de las interacciones entre la matriz y las fibras minerales, con lo que aumenta la eficacia con la que la tensión se transfiere desde la matriz a la fibra (*Negro y col. 2005b; Ouajai y Shanks, 2005; Vidal y col. 1999*). Conforme a esto, algunos investigadores han publicado la composición química de las fibras de celulosa naturales y algunos de ellos han recomendado mejorar las propiedades de las fibras de celulosa mediante la modificación de la pared celular del polímero (*Golbabaie, 2006; Wielage y col. 2003; Young, 1997*).

El proceso mediante el cual las fibras se obtienen de fuentes naturales determina las propiedades de la superficie de las fibras y, por tanto, afecta a la interfase matriz-superficie de la fibra. Para estudiar este efecto en la etapa coloidal del producto se han aplicado dos tratamientos diferentes para la fabricación de las pastas, un tratamiento semi-químico y otro tratamiento organosolv, empleando diferentes condiciones de cocción para la obtención de las fibras de celulosa procedentes de la paja de cañamiza y de tallos de maíz.

Mientras que la planta de maíz ha sido menos utilizada para proporcionar fibras, el uso de los filamentos de cáñamo se remonta a la edad de piedra. Se han encontrado filamentos de cáñamo en

recipientes de cerámica en China y Taiwán con una antigüedad de 10.000 años.

Respecto al maíz, la parte de la planta (*Zea Mays L.*) que interesa para la producción de fibras es el tallo de maíz, responsable de la sustentación de la planta. Por otro lado, la cañamiza industrial es el nombre común del *Cannabis Sativa L.*

1.4.1 Uso de la paja de cañamiza

La cañamiza (*Cannabis Sativa L.*) es uno de los cultivos de zona templada que tiene el más alto rendimiento, siendo al mismo tiempo el menos intensivo. Es altamente compatible con otros cultivos lo que significa que se puede combinar en la rotación de cultivos.

Al igual que otras fibras lignocelulósicas, el cáñamo es biodegradable y respetuoso con el medio ambiente (*Mutjé y col. 2007*). Esto, junto con su alta resistencia, durabilidad y la baja densidad, explica el interés en el uso de fibras de cáñamo en la fabricación de materiales compuestos (*Hayo y van der Werf, 2004; Carver, 1941*).

El material más comúnmente obtenido de la paja del cáñamo es su fibra (**figura 7**), porque es larga, extremadamente fuerte y duradera. Las fibras más valiosas se encuentran en el floema (filamento longitudinal del tejido conductor encargado del transporte de nutrientes orgánicos, especialmente azúcares), que a menudo se deben separar del xilema (tejido leñoso de los vegetales superiores que conduce agua y sales inorgánicas en forma ascendente por toda la planta y proporciona también soporte mecánico), que se considera un residuo en la industria del cáñamo (*Troëdec y col. 2011; Sedan y col. 2008*).

A partir de este residuo leñoso, se pueden obtener fibras de celulosa con mayor durabilidad que las tradicionales fibras de celulosa de pino, una resistencia a la tracción específica de 0.750 GPa, y módulo de elasticidad específico de 60 GPa. Estas propiedades hacen que las fibras del xilema de la cañamiza sean un material con potencial para su uso como fibra de refuerzo (*Li y col. 2004a*).



Figura 7. Fibras de cañamiza.

Muchos autores han estudiado el uso de las fibras de cañamiza como refuerzo para materiales de construcción a base de cemento (*Troëdec y col. 2011; Dalmay y col. 2010; Placet, 2009; Sedan y col. 2008*). Sin embargo, el uso de las fibras procedentes de la paja de la cañamiza (el xilema) como refuerzo en el fibrocemento no ha sido estudiado todavía. Esta investigación tiene como objetivo contribuir a llenar esta falta de conocimiento y determinar el potencial de este residuo como fuente de celulosa en la fabricación de fibrocemento.

1.4.2. Uso del tallo del maíz

El crecimiento económico y el desarrollo mundial, tiene una demanda creciente de productos agrícolas de elevada calidad y valor añadido y conlleva la generación de una mayor cantidad de residuos agrícolas procedentes del cultivo de cereales: tallos de trigo, tallos de maíz y cáscaras de arroz. Por esto, el uso de estos residuos podría ser una manera de reducir el coste y la sostenibilidad de muchos procesos (*Tadas y col. 2011; Juárez y col. 2007; Segetin y col. 2007*). Sin embargo, el efecto de las fibras obtenidas a partir de residuos sobre el proceso y el producto depende de la composición y las propiedades de las pastas celulósicas empleadas, que afectan a la hidratación y a la rigidez del cemento (*Li y col. 2004b*).

Zea Mays L., comúnmente conocida como maíz es una planta anual, procedente de América e introducida en Europa en el siglo XVI. Actualmente su producción mundial (FAO) supera incluso al arroz y al trigo (**figura 8**). Además, la producción de maíz, ha aumentado en los últimos años. Por este motivo, se ha seleccionado el residuo de este cereal para su estudio como fuente de fibra de refuerzo.

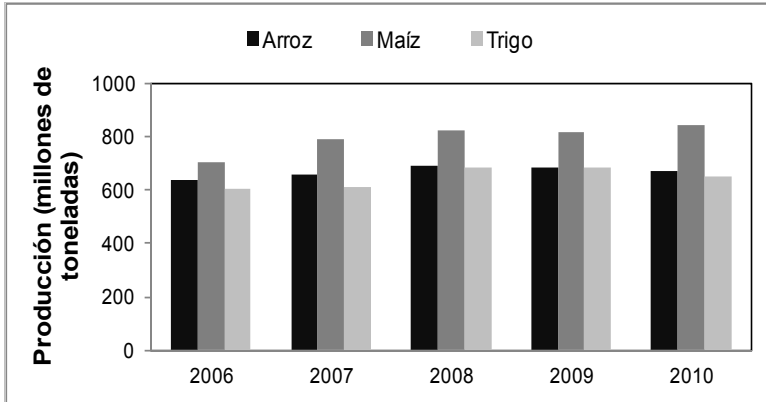


Figura 8. Producción mundial de cereales.

Los tallos de maíz constan de un núcleo sustancial con una capa externa de fibras largas (**figura 9**). Actualmente, la paja de maíz se desaprovecha, dejándola tirado en los campos o se usa para el forraje y embalado para la cama de los animales (*Youngquist y col. 1993*).

Hay investigaciones que muestran que la paja de maíz puede ser usada, entre otras cosas, para el consumo humano y como fuente de materia prima para la producción de aceite y alcohol (*Yang y col. 2011; Mouneke y col. 2007*). También ha sido utilizada con buenos resultados para la fabricación de composites usados como tableros y paneles (*Wu y col. 2011; Chow, 1974*).



Figura 9. Tallo del maíz.

2. NECESIDADES Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

La utilización de fibras diferentes al amianto, para la fabricación de fibrocemento mediante el proceso Hatschek, conlleva una serie de inconvenientes entre los que se encuentra: la baja retención de sólidos, la disminución de la eficacia del drenaje debido al hinchamiento de las fibras, en el caso de la celulosa, la falta de cohesión interlaminar y el aumento de la resistencia al flujo de la suspensión.

Para minimizar estos inconvenientes, especialmente en lo que a la retención de sólidos se refiere, se requiere la utilización de floculantes. Sin embargo, los grupos hidroxílicos y carboxílicos de estos floculantes, disminuyen la velocidad de fraguado afectando negativamente a las propiedades mecánicas del producto.

Para facilitar el flujo de la suspensión, se emplean agentes reológicos, como la sepiolita, que ha demostrado también la capacidad de mejorar la cohesión interlaminar. Sin embargo, se desconoce el efecto de este aditivo sobre la floculación, la retención y el drenaje de la suspensión de fibrocemento, y sobre las propiedades del producto.

La primera necesidad, es determinar el efecto de la sepiolita sobre el proceso y su capacidad para mejorar las propiedades finales del producto. Se ha observado que la sepiolita podría mejorar la adhesión interlaminar y las propiedades estructurales del producto final (*Kavas y col. 2004; Santaren y col. 1991*). Pero no hay ensayos concluyentes publicados sobre el efecto de la sepiolita en las propiedades mecánicas del fibrocemento, ni sobre la relación de éstas con las características superficiales de la sepiolita.

Por otro lado, es necesario optimizar la utilización de sepiolita, desde el punto de vista de su efecto sobre el proceso, para obtener el máximo aprovechamiento de sus características con el mínimo coste, y para ello se deben estudiar las interacciones de la sepiolita con los diferentes componentes de la suspensión de fibrocemento.

Por lo tanto, el primer objetivo de esta tesis es determinar el efecto de la sepiolita sobre el proceso de fabricación del fibrocemento y las propiedades del producto final.

Este estudio permitirá generar conocimiento suficiente para un empleo adecuado de los aditivos en base a sepiolita, y para el

desarrollo, en un futuro, de aditivos modificados especialmente y diseñados para estos sistemas, de modo que se aprovechen las propiedades sinérgicas entre los diversos componentes de la formulación y potenciar así su eficacia en el producto final.

Por otro lado, el estrecho margen de beneficios que permite el tipo de producto obtenido, obliga a un ejercicio continuo de ajustes de los costes del proceso, por lo que, **se requiere encontrar fuentes de celulosa más baratas que la pasta kraft de pino refinada, que es la que se emplea habitualmente, siendo esta la segunda necesidad que se plantea de cara a disminuir costes y reducir el impacto ambiental.**

Por lo tanto, el segundo de los objetivos de esta investigación es estudiar la sustitución de las fibras de celulosa de pino usadas en la fabricación del fibrocemento actual, por fibras alternativas renovables, en este caso, residuos agrícolas desechados como los tallos de maíz y la paja de cañamiza.

A pesar de que el uso de fibras de celulosa procedentes de biomasa residual podría ser una buena alternativa para la industria del fibrocemento y además de ser un tema de actual interés en el sector, aún no hay suficiente información publicada sobre el efecto que tiene el empleo de fibras procedentes de determinados residuos agrícolas, como son el tallo de maíz y la paja de cañamiza, sobre la floculación, la retención y el drenaje en el proceso Hatschek ni sobre las propiedades del producto final.

En la presente investigación se estudiará la utilización de residuos de paja de cañamiza, *Cannabis Sativa L.* y tallo de maíz, *Zea Mays L.* como fuente de fibra de refuerzo en la fabricación de productos corrugados de fibrocemento para tejados.

De acuerdo con las necesidades expuestas, se han propuesto dos objetivos para esta tesis doctoral:

- 1º.- Determinar el efecto de la sepiolita y de sus propiedades superficiales sobre los procesos de floculación, retención y drenaje de las suspensiones de fibrocemento, optimizando la dosificación de este aditivo; así como el efecto sobre las propiedades mecánicas y físicas de las placas de fibrocemento.**
- 2º.- Determinar la viabilidad del empleo de pastas, obtenidas a partir de tallos residuales de maíz y paja de cañamiza, mediante procesos de cocción sostenibles, como fuentes alternativas de fibras de celulosa en la fabricación de placas de fibrocemento sin amianto.**

Para la consecución de estos objetivos, se han alcanzado los siguientes hitos:

1. Se determinó el efecto de dos sepiolitas diferentes, sobre el proceso de floculación y las propiedades de los flóculos, así como su interacción con el resto de los componentes de las suspensiones de fibrocemento sin amianto y con diferentes tipos de poliacrilamida. **(Publicación I)**
2. Se determinó el efecto de la sepiolita sobre la retención y el drenaje de las suspensiones de fibrocemento, usadas en el proceso Hatschek, así como sobre la humedad de la lámina. **(Publicación II)**
3. Se evaluó el efecto de la sepiolita sobre las propiedades mecánicas y físicas finales de las placas de fibrocemento. **(Publicación III)**
4. Se caracterizaron morfológicamente las fibras de celulosa, procedentes de la paja de cañamiza y el tallo del maíz, para valorar su idoneidad como fibras de refuerzo, en composites de fibrocemento, así como para optimizar las condiciones de cocción. **(Publicación IV)**
5. Se evaluó el uso de la paja de cañamiza como fuente alternativa de fibras de celulosa, para la fabricación de fibrocemento, teniendo en cuenta su efecto sobre los procesos de floculación, retención y drenaje, y sobre las propiedades mecánicas y físicas del producto final. **(Publicación V)**
6. Se evaluó el uso del tallo del maíz como fuente alternativa de fibras de celulosa, para la fabricación de fibrocemento, determinando el efecto de estas fibras sobre los procesos de floculación, retención y drenaje, así como sobre las propiedades mecánicas y físicas del producto final. **(Publicación VI)**

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

3.1.1 Fibras

Las fibras usadas en las formulaciones de fibrocemento de esta investigación son: **fibras de PVA** por su bajo efecto en la hidratación del cemento y su fácil dispersión en el agua y **fibras de celulosa** procedente de una pasta kraft sin blanquear de *Pinus Radiata*, con un grado de refinado de 35 °SR, usada habitualmente en la fabricación de placas de fibrocemento sin amianto mediante el proceso Hatschek.

Las dimensiones y densidades de estas fibras se muestran en la **tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades de las fibras de pino y PVA.

Tipo de fibra	Diámetro (mm)	Longitud (mm)	Densidad (g/cm³)
<i>Pino Kraft</i>	0.025±0.001	1.13±0.03	1.04±0.02
<i>PVA</i>	0.023±0.002	6.00±0.05	1.30±0.04

3.1.2 Cemento

El **cemento Pórtland** empleado para la experimentación es de tipo III/A-V 42.5 N con un contenido de un 12% en cenizas volantes (*Chatterji, 1988*). Es un polvo fino con una ancha distribución de tamaños de partícula, el 80% de las cuales presenta tamaños de entre 2 µm y 50 µm. En la **tabla 2** se muestra la composición del clinker y la superficie específica Blaine (*ASTM C204-11; Norma UNE 80122-1991*).

Tabla 2. Caracterización del cemento Portland tipo II utilizado.

Composición del clinker (%)			
CaO	63.58	Al ₂ O ₃	5.72
SiO ₂	20.94	Fe ₂ O ₃	3.40
Composición aplicando la fórmula de Bogue (%)			
C ₃ S	56	C ₃ A	9.4
C ₂ S	17	C ₄ AF	10.4
Superficie específica: 3260 cm²/g			

3.1.3 Aditivos minerales

La **microsílice** usada, es un polvo amorfo ultrafino de color gris e inodoro, con un tamaño de partícula de aproximadamente 0.5 μm , pudiendo contener pequeñas cantidades de cuarzo cristalino (menos del 0.5%) como impurezas.

El **metacaolín** empleado es un material cementante suplementario, un aluminosilicato activado térmicamente, que se produce mediante la calcinación del caolín a temperaturas comprendidas entre 500°C y 600°C; a esta temperatura se produce una transformación de su estructura cristalina. La función del metacaolín consiste en reaccionar con el hidróxido de calcio libre $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ durante el proceso de hidratación del cemento, y aportar un ligero efecto puzolánico al producto (*Restrepo y col. 2006*).

La **Sílice** (SiO_2) y la **Alúmina** (Al_2O_3), han sido usadas únicamente en las formulaciones de fibrocemento correspondiente a la tecnología de curado en autoclave.

La sílice se utiliza para que se forme un silicato cálcico hidratado con unas propiedades mecánicas mejores que las del cemento, por lo que, cuando se emplea la tecnología autoclave, gran parte del cemento se sustituye por sílice (*Bohnenmann y Dietz, 1998*).

En todos los casos, las suspensiones de fibrocemento o de sus componentes se prepararon con agua de la red saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura de 21 ± 3 °C.

3.1.4 Floculantes

La floculación se llevó a cabo utilizando tres poliacrilamidas aniónicas comerciales diferentes (APAM1, APAM2 y APAM3), comúnmente usadas en el proceso Hatscheck, cuyos pesos moleculares y densidades de carga están resumidas en la **tabla 3**.

Tabla 3. Características de los floculantes usados.

Floculante	Peso Molecular (g/mol)	Densidad de carga (%)
APAM1	Medio (10^6)	8.7
APAM2	Alto ($7.5 \cdot 10^6$)	6.2
APAM3	Alto ($7.4 \cdot 10^6$)	13.4

Los floculantes se prepararon disolviendo 0.75 g de producto seco en 500 mL de agua destilada, agitando durante 1 hora, y dejando reposar la disolución al menos 12 horas para conseguir una eficacia de floculación estable. Estos floculantes pierden

eficacia con el tiempo, por lo que su disolución tiene una vida útil de una semana.

3.1.5 Sepiolitas

La sepiolita se presenta como agregados de partículas aciculares, unidas mediante puentes de hidrógeno. Sin embargo, debe añadirse a la suspensión de fibrocemento en forma de acículas libres para que ejerza su función

Para llevar a cabo la investigación se utilizaron dos sepiolitas de alta pureza de tipo PANGEL® proporcionadas por TOLSA S.A.: PANGEL HV y PANGEL H45, siendo la diferencia entre ellas la densidad de carga superficial, que es mayor en el caso de la sepiolita H45.

Estas sepiolitas fueron preparadas in situ para obtener una mayor eficacia como aditivo reológico. Para ello se dispersaron 60g de sepiolita (peso seco) en un litro de agua saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mediante agitación a 3000 rpm durante 2 min en una mezcladora tipo mulinex Turbo Blender. La intensa agitación permite dispersar los agregados de acículas, quedando estas libres en suspensión coloidal, momento que corresponde con una máxima viscosidad de la misma. Esta viscosidad se debe a la existencia de fuerzas débiles de interacción entre las acículas, que causan que la suspensión se comporte como un gel tixotrópico de alta viscosidad, que reduce rápidamente su viscosidad aparente cuando alguna fuerza es ejercida sobre el sistema.

3.1.6 Residuos agrícolas

Los residuos agrícolas usados en este estudio son la paja de cañamiza (*Cannabis Sativa L.*) y los tallos de maíz (*Zea Mays L.*), residuos procedentes de cultivos españoles y proporcionados por el grupo LEPAMAP.

Las **fibras de cañamiza** están constituidas por un 43% de celulosa, 16% de hemicelulosa y un 8% de lignina. La paja de la cañamiza, es un subproducto en el proceso de la obtención de la hebra del cáñamo procedente del tallo de la planta. Este tallo puede ser separado o descortezado entre dos componentes principales: fibras y el núcleo de las fibras. La longitud inicial de estas fibras está entre 5 mm y 10 mm (*Barbera y col. 2011; Mutje y col. 2007*).

Las **fibras de maíz** están constituidas por un 40% de celulosa, 32% de hemicelulosa y un 10.5% de lignina. Los tallos de

maíz suelen ser altos, en torno a $\geq 2\text{m}$, cilíndricos y formados por una sucesión de nudos y entrenudos. La capa exterior del tallo está intensamente lignificada, por lo que es más resistente que el interior del tallo. Este hecho dificulta la separación de las fibras de celulosa (Tolera y Sundstølc, 1999).

El proceso **Organosolv** se llevó a cabo en un digestor rotatorio de 25 L de acero inoxidable, con un sistema de intercambio de calor y control de presión. El residuo se coció con etanolamina, que actúa disolviendo la lignina. Las condiciones de fabricación de las pastas, que se mantuvieron constantes, fueron: relación líquido-sólido 6:1 y una presión en el digestor de 5 bar (Barberà y col. 2011). Para la fabricación de las pastas en el proceso **semi-químico**, éstas se sometieron a una cocción en medio acuoso con NaOH y un porcentaje de antraquinona como catalizador del 0.1%, alcanzando los 5 bares de presión, en el mismo digestor que el empleado en el proceso organosolv. En ambos casos, tras la cocción se llevó a cabo un desfibrado con un hidrapulper y un tamizado a través de un Somerville vibratorio con una abertura de 0.15 mm; el tamizado se lavó, presionó, desmenuzó y se almacenó a 4 °C (Publicación V). El tratamiento con NaOH-antraquinona se completó con un proceso mecánico donde se desintegraron e individualizaron de manera rápida las fibras, utilizando un Sprout-Waldron. La cocción en los dos procesos se llevó a cabo variando los niveles de: a) concentración de disolvente empleado; b) temperatura de cocción del proceso y c) tiempo de cocción empleado (Mutje y col. 2008). Estos procesos fueron llevados a cabo por el grupo LEPAMAP de la Universidad de Girona.

Las **tablas 4** y **5** muestran las condiciones de cocción aplicadas, para obtener las pastas a partir de la paja de cañamiza y del tallo de maíz usando los dos procesos diferentes. Las tablas recogen además los rendimientos obtenidos (Pan y col. 2006).

Tabla 4. Condiciones de cocción de la cañamiza usando dos procesos diferentes.

Proceso Semi-Químico				
Pastas	T (°C)	Tiempo (min)	NaOH (%)	Rto. (%)
P1	180	90	25	49.1
P2	140	30	15	68.8
Proceso Organosolv				
Pastas	T (°C)	Tiempo (min)	Etanolamina (%)	Rto. (%)
P3	180	90	60	28.2
P4	155	30	40	53.6

Tabla 5. Condiciones de cocción del maíz usando dos procesos diferentes.

Proceso Semi-Químico				
Pastas	T (°C)	Tiempo (min)	NaOH (%)	Rto. (%)
PA	180	90	20	42.9
PB	140	30	10	68.8

Proceso Organosolv				
Pastas	T (°C)	Tiempo (min)	Etanolamina (%)	Rto. (%)
PC	185	90	60	51.7
PD	155	30	40	71.2

Las condiciones de cocción mostradas en las **tablas 4 y 5** son las óptimas resultantes de un estudio previo llevado a cabo para la optimización de estos procesos de cocción aplicados a estos dos residuos (*Barbera y col. 2011; Mutje y col. 2008*).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterización morfológica de pastas

La caracterización morfológica de las pastas, se llevó a cabo mediante análisis de imagen con un analizador de fibras Morfi MFA 5000 y se completó con imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Estas técnicas se describen a continuación:

3.2.1.1 Caracterización de las pastas (MORFI)

El equipo Morfi MFA 5000 (de sus siglas en inglés Morphological fiber and shive analyzer), se muestra en la **figura 10**.



Figura 10. Equipo de caracterización morfológica: Morphological fiber and shive analyser.

El equipo consta de un carrusel o muestreador que permite caracterizar varias muestras en serie de manera automática (**figura 11**), un diodo que emite luz no polarizada que es enfocada sobre la muestra y una cámara que toma las imágenes a medida que la muestra va pasando. La toma de imágenes se realiza hasta que el equipo contabiliza 5000 fibras, valor óptimo para realizar el posterior análisis estadístico mediante el software del equipo, con el que se obtienen los resultados finales de forma numérica y gráfica (*Moral y col. 2010*).

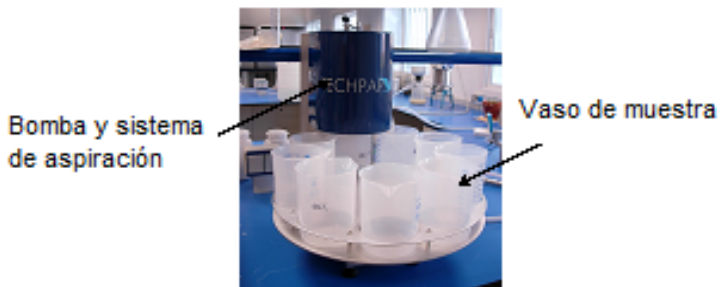


Figura 11. Muestreador – Carrusel.

La **figura 12** muestra, a modo de ejemplo, una imagen tomada por el equipo, donde se observan las fibras, los incocidos, los finos y los vasos de una muestra de suspensión de fibras.

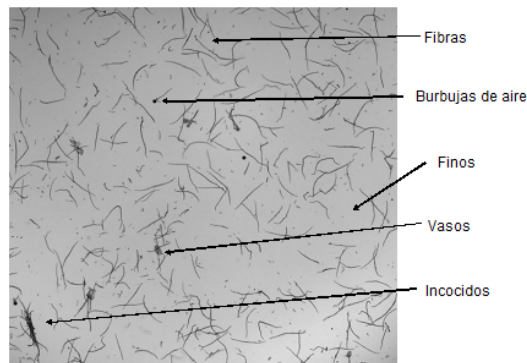


Figura 12. Imagen para la caracterización de fibras.

Las muestras son analizadas utilizando un programa específico, que permite la determinación de diferentes características (parámetros) de las fibras, de los finos y de los vasos. En la **tabla 6** se muestran los parámetros seleccionados para la caracterización morfológica de los diferentes elementos de las pastas.

Tabla 6. Parámetros proporcionados por el Morfi.

<i>Elemento</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Elemento</i>	<i>Parámetro</i>
Fibras	Número de fibras por gramo	Finos	Número de finos por gramo
	Longitud media		Longitud media
	Distribución de longitudes		Distribución de la longitud
	Anchura medio		Área media
	Distribución de anchuras		Distribución del área
	Curvatura media	Número de vasos/gramo	
	Distribución de la curvatura	Vasos	Longitud media
	Grado de retorcimiento medio		Anchura media
	Porcentaje de fibras retorcidas		
	Nº de fibras retorcidas		
	Ángulo medio de retorcimiento		
	Nº de pliegues medio		

La identificación de fibras, finos y vasos, se basa en la definición de distintos límites de los parámetros seleccionados. Estos límites se muestran en la **tabla 7**.

Tabla 7. Límites de los parámetros empleados en el análisis de las pastas.

FIBRAS		
<i>Parámetros</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
Longitud (μm)	100	6000
Anchura (μm)	5	75
Retorcimiento ($^{\circ}$)	0	178
Curvatura (%)	0	98
VASOS		
Longitud/Anchura	1.5	

Las pastas, deben prepararse con una concentración de 1.67 g/L para poder ser analizadas morfológicamente. Para ello se desintegra 1 g de pasta seca en 600 mL de agua destilada en un desintegrador de laboratorio, con el fin de obtener una suspensión homogénea. Esta muestra se introduce en un vaso del carrusel y el equipo empieza el proceso de medida automáticamente. La caracterización se realiza por duplicado, representándose el valor

medio de las dos medidas. La desviación estándar (RSD) se determinó mediante la **ecuación 1** (*Spiegel, 1993*):

$$RSD (\%) = [(X_i - X_{media}) / X_{media}] \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde X_i representa el valor de la medida y X_{media} representa el valor medio de las dos medidas.

3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el fin de completar la caracterización morfológica de las pastas con imágenes de mayor resolución, se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo T JM-6400. La SEM utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Este equipo tiene gran profundidad de campo, permitiendo que se enfoque gran parte de la muestra y produciendo imágenes de alta resolución.

Para el análisis de la muestra de celulosa en el microscopio electrónico de barrido es necesaria una correcta preparación de las muestras. Para ello, se inmovilizó la celulosa en un soporte cilíndrico para un posterior secado en el horno a vacío durante 24 h. Después del secado, la muestra se recubrió con una capa delgada de oro, para darle propiedades conductoras. La resolución de la imagen está comprendida entre 3 y 20 nm, esto se traduce en unos aumentos de entre 100 y 1500 (*Li y col. 2009*).

3.2.2 Estudio de la floculación de las suspensiones de fibrocemento

Para el estudio adecuado de los procesos de floculación en la industria de fibrocemento, es conveniente utilizar un método que sea independiente del mecanismo de floculación y que pueda obtener resultados en tiempo real, debido a la rapidez del proceso de floculación. Para ello, la medida debe estar basada en la determinación del número de partículas y su tamaño, debido a que la floculación provoca un descenso del número de partículas y un aumento de su tamaño, independientemente del mecanismo por el que tenga lugar. Por estos motivos, se ha elegido para una técnica de reflexión de haz láser enfocado, que permite medir in situ y en tiempo real la distribución de tamaños de cuerda de las partículas en suspensión con un amplio intervalo de concentraciones de sólidos.

Para ello se emplea una sonda FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement), de la firma LASENTEC® Metter Toledo, USA.

Esta técnica se ha utilizado en campos tan variados como son: estudios de procesos de cristalización (*Barret y Glennon, 2002; Farrel y Tsai, 1995*), control de emulsiones en la industria farmacéutica (*Kvale y col. 2001*), estudio de reacciones de polimerización (*Hukkanen y Braatz, 2003*), optimización del tratamiento de aguas (*De Clercq y col. 2004; Negro y col. 2005*), en el estudio del proceso de floculación que tiene lugar en la parte húmeda de la fabricación de papel (*Blanco y col. 1996*) y en la optimización del proceso de fabricación del fibrocemento (*Hubbe, 2007; Negro y col. 2007, 2006a, 2005c*).

La metodología aplicada para el estudio de la floculación ha sido desarrollada en el Grupo de Investigación de Celulosa y Papel del Departamento de Ingeniería Química de la UCM (*Blanco y col. 2002a; 2002b*).

El equipo FBRM consta de un diodo láser, una sonda con una ventana de zafiro en el extremo que se introduce en la muestra, y un detector. El diodo láser genera un haz de luz láser de 791 nm de longitud de onda que es enfocado, mediante una lente (situada en la sonda) que gira con una velocidad uniforme de 2268 rpm, en un punto focal, situado en un plano paralelo a la ventana de zafiro, a 20 μm de esta (aunque esta distancia puede ser modificada). El hecho de enfocar el haz en un punto, permite que la intensidad lumínica de dicho punto focal sea suficientemente elevada para poder desprestigiar la influencia de la absorción y refracción de luz por parte del medio o de la reflexión en ángulos muy diferentes de 180 °C como consecuencia de la rugosidad de las partículas (**figura 13**).

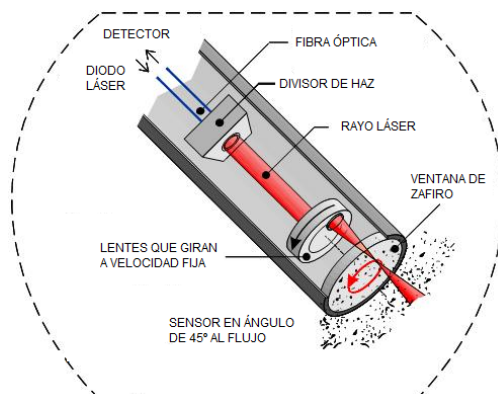


Figura 13. FBRM M500L comercial.

Debido al giro de la lente que enfoca el haz, el punto focal describe una trayectoria circular en un plano paralelo a la ventana del zafiro. La luz reflejada, cuando una partícula intercepta la trayectoria del punto focal, se conduce por fibra óptica hasta el detector, que la transforma en una corriente eléctrica amplificada y se codifica digitalmente para que pueda ser procesada y almacenada. De esta forma, el detector recibe pulsos de luz.

El producto de la duración de cada pulso de luz por la velocidad lineal del punto focal permite obtener la longitud de cuerda de la partícula detectada (tamaño de cuerda). De esta forma, El equipo mide la longitud de las cuerdas de las partículas que interceptan la trayectoria del punto focal durante un periodo de tiempo, denominado duración de la medida. Se obtiene así una distribución de longitudes de cuerda de partícula que constituye el resultado de la medida y que es función del tamaño, concentración y forma de las partículas (**figura 14**). A partir de esta distribución se pueden calcular los estadísticos más apropiados para el estudio del sistema y, representando su evolución con el tiempo, detectar y estudiar los cambios ocurridos en el sistema (*Hokanson y Reed, 1995; Preikschat y Preikschat, 1989*).

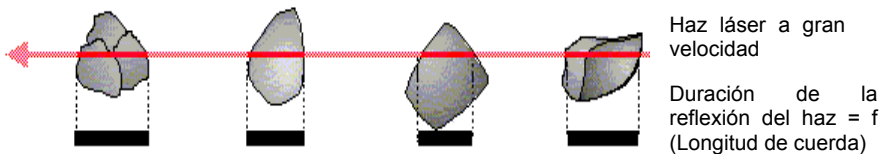


Figura 14. Medida de las cuerdas mediante FBRM.

El intervalo de medida (1 μm - 1000 μm) se divide en 90 canales o clases estadísticas. La frecuencia correspondiente a cada canal de la distribución de tamaños de cuerda se calcula como el cociente entre el número de longitudes de cuerda denominados “número de cuentas” comprendidas entre los límites inferior y superior del canal y el número de cuentas medidas en total durante la duración de la medida, tal como se indica en la **ecuación 2**.

$$Y_{i,\mu} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $Y_{i,\mu}$ es la frecuencia del canal i en la distribución no ponderada, k es el número de canales de la distribución y n_i es el número de cuentas correspondiente al canal i .

La distribución ponderada cuadráticamente se obtiene multiplicando el número de cuentas en cada canal por el cuadrado de su longitud de cuerda, como se muestra en la **ecuación 3**.

$$Y_{i,s} = \frac{n_i C_i^2}{\sum_{i=1}^k n_i C_i^2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde $Y_{i,s}$ es la frecuencia del canal i en la distribución ponderada cuadrática y C_i es la marca de clase o el punto medio geométrico del intervalo que representa el canal i .

La ponderación cuadrática aumenta la resolución y sensibilidad al cambio en las regiones de tamaños mayores, al elevarse la longitud a exponentes mayores. De esta forma se reduce el efecto de la forma de las partículas sobre la distribución, primando el efecto de las mayores dimensiones sobre la media de la distribución, que es el tamaño cuadrático medio de cuerda.

En un ensayo normal, para monitorizar los procesos de floculación, defloculación y refloculación de las diferentes mezclas de fibrocemento, la sonda se introdujo en 400 ml de la suspensión de fibrocemento, preparada previamente con agua saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y agitada a 800 rpm para favorecer la dispersión de las partículas. 6 min después de empezar la agitación se añadió la sepiolita a la suspensión (si es el caso). 4 min después de la adición de sepiolita, la intensidad de agitación se redujo a 400 rpm. 5 min después se añadió el floculante y se estudió la evolución de los flóculos a 400 rpm durante 4 min. Pasado este tiempo, la agitación se incrementó a 800 rpm para romper los flóculos formados durante un tiempo de 2 min. Finalmente, la intensidad de la agitación se volvió a bajar a 400 rpm, induciendo la refloculación del sistema. La **figura 15** muestra la secuencia seguida en los ensayos de floculación.

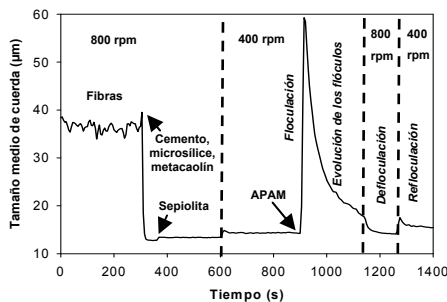


Figura 15. Estudio del proceso de la floculación.

Para mejorar la calidad de las figuras y destacar las diferencias observadas en las etapas de floculación, defloculación y refloculación de las mezclas, se han omitido los primeros 800 s de experimentación en las figuras, que no aportan información.

3.2.3 Estudio de la retención y el drenaje de las suspensiones de fibrocemento

El efecto de los aditivos sobre el comportamiento de las suspensiones de fibrocemento durante los procesos de retención y drenaje se estudió utilizando un analizador de drenaje a vacío (VDT) adaptado para su uso en formulaciones de fibrocemento, equipo desarrollado por el Grupo de Investigación de Celulosa y Papel del Departamento de Ingeniería Química de la UCM (*Negro y col. 2006b*).

Este sistema se basa en la filtración a vacío de la suspensión de fibrocemento a través de una malla metálica, similar a la utilizada en los cilindros-tamiz en la fabricación del fibrocemento, recogiendo el líquido filtrado en una probeta (situada sobre una balanza) para obtener una curva de drenaje (**figura 16**). Se recoge también la torta formada para la determinación, por gravimetría, de la humedad final de la misma y de la retención de sólidos conseguida.

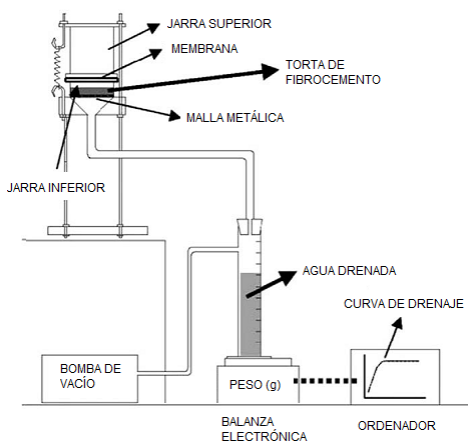


Figura 16. Representación esquemática del VDT.

El equipo VDT consta de una jarra dividida en dos partes por una membrana elástica de látex desechable, que tiene en su fondo una malla metálica. La parte superior de la jarra contiene la suspensión de fibrocemento en agitación hasta el comienzo del drenaje. Entonces, la membrana elástica se retrae instantáneamente al ser dañada con un elemento punzante,

permitiendo la correcta distribución de la suspensión sobre la superficie de la malla filtrante. La parte inferior de la jarra, está conectada a un sistema de vacío y a una probeta situada encima de una balanza, que envía información a un ordenador con un programa específico de recogida y acumulación de los datos obtenidos por la balanza, que registra en continuo el filtrado drenado, lo que resulta en una curva de drenaje.

En un ensayo normal, se prepara una suspensión de fibrocemento de 400 mL con agua saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con una agitación de 600 rpm durante 6 min. Transcurrido este tiempo, se añade la sepiolita, si es el caso, y se agita durante 4 min. Entonces, la agitación se reduce a 300 rpm y, transcurridos 5 min, se añaden 100 ppm de APAM. La membrana elástica se rompe 15 s después de la adición de APAM, comenzando así el proceso de drenaje, durante el cual no se agita la suspensión. Una serie de ensayos fue llevada a cabo añadiendo la sepiolita 5 s después de la APAM en lugar de 6 min después de comenzar el ensayo. La presión de vacío empleada para el drenaje es de 0.2 atm. La retención de sólidos y la humedad de la torta se determinan a partir del análisis gravimétrico de la torta formada.

3.2.4 Preparación de las probetas de fibrocemento

Las placas de fibrocemento se prepararon en el laboratorio de la Universidad de Sao Paulo (Brasil), mediante drenaje a vacío de las suspensiones de fibrocemento, preparadas previamente con una concentración de sólidos de un 20% (330 g de sólido seco). La **tabla 8** muestra los porcentajes en peso seco de los materiales usados para la fabricación de las probetas de fibrocemento.

Tabla 8. Composición en porcentajes para la fabricación de las probetas de fibrocemento sobre peso seco.

<i>Materia Prima</i>	<i>Con PVA</i>	<i>Sin PVA</i>
	<i>Masa (%)</i>	<i>Masa (%)</i>
Cellulosa	3.2	5
ASTM II Cemento	91	91
Microsilíce	4	4
PVA	1.8	--

En primer lugar, se dispersaron las fibras de celulosa, en 1600 mL de agua saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para ello se usó un desintegrador programado para agitar a 3000 rpm durante 5 min (*Uchiyama y col. 2005*).

Después, se dispersaron las fibras de PVA en la suspensión de fibras de celulosa, mediante agitación a 1000 rpm durante un tiempo de 4 min. Dispersadas las fibras de celulosa y PVA (en su caso), se añadieron los materiales que forman la matriz siguiendo la siguiente secuencia:

- 1º.- Adición de la cantidad de cemento y agitación a 1000 rpm durante 2 min.
- 2º.- Adición de la microsílíce con agitación de 1000 rpm durante 1 min.
- 3º.- Adición de la sepiolita, si es el caso, a la mezcla que le corresponde y agitación a 1000 rpm por un tiempo de 3 min.
- 4º.- En este momento, adición de la dosis correspondiente de floculante y agitación a 1000 rpm durante 2 min.

Pasados estos 15 min de agitación de la suspensión, la mezcla se transfirió rápidamente a una caja de 200x200 mm² y se aplicó un vacío inicial de (~60 kPa) hasta que se eliminó el exceso de agua y se formó la torta (**figura 17**).

La torta formada se sacó de la caja y se puso entre dos placas de acero. Entonces se le aplicó a la torta una presión de 3.2 MPa durante 5 min para eliminar los posibles restos de agua que pudieran quedar retenidos. Después de aplicar la presión, se le quitaron las placas de acero y las placas de fibrocemento fabricadas se pusieron en bolsas de plástico a temperatura ambiente durante dos días.



Figura 17. Formación de la placa de fibrocemento.

Por cada suspensión de fibrocemento, se realizaron 3 placas. Pasados dos días en las bolsas de plástico, las placas se sacaron de las bolsas y se pusieron en agua. Veintiséis días después, las placas se sacaron del agua y se cortaron con un diamante, obteniendo de cada placa cuatro probetas de 200x50 mm² (**figura 18**).



Figura 18. Corte de las placas de fibrocemento.

Por cada caso se emplearon ocho probetas para la determinación de las propiedades mecánicas y cuatro probetas para la determinación de las propiedades físicas.

3.2.5 Determinación de las propiedad es mecánicas de las probetas de fibrocemento

Los ensayos para determinar las propiedades mecánicas de las probetas de fibrocemento se llevaron a cabo en la Universidad de Sao Paulo (Brasil), en el laboratorio de Construcción Rural, en una máquina universal Emic DL-30000 equipada con 1 kN de carga (**figura 19**).



Figura 19. Máquina de ensayos mecánicos Universal Emic DL-30000.

Esta máquina consta de dos mordazas, una fija y otra móvil, que sujetan la probeta. La probeta se sitúa entre cuatro puntos de apoyo como se muestra en la **figura 20**, dos de la mordaza fija y dos de la mordaza móvil. El cabezal móvil se desplaza a una velocidad fija seleccionable, perpendicular al plano de la probeta. La celda de carga conectada a la mordaza fija, mide la carga aplicada sobre la probeta en cada momento. De esta forma, se obtiene una curva tensión-deformación que es característica de cada material y que aporta una información bastante completa sobre el comportamiento mecánico de cada probeta (**figura 20**).

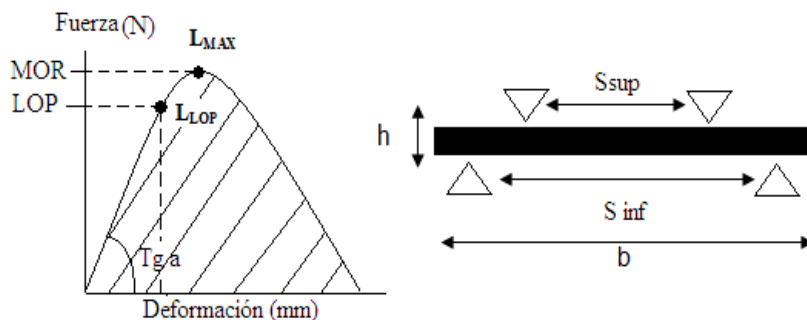


Figura 20. Esquema de las propiedades mecánicas.

A partir de esta curva y las **ecuaciones 4-7**, se determinaron: el módulo de rotura (*MOR*), el límite de proporcionalidad (*LOP*), el módulo de elasticidad (*MOE*) y la energía específica (*EE*):

$$MOR \text{ (MPa)} = (L_{MAX} / (b \cdot h^2)) \cdot (S_{inf} - S_{sup}) \quad \text{Ecuación 4}$$

$$LOP \text{ (MPa)} = (L_{LOP} / (b \cdot h^2)) \cdot (S_{inf} - S_{sup}) \quad \text{Ecuación 5}$$

$$MOE \text{ (kPa)} = tg \alpha (L_{MAX} / \delta) \cdot (S_{inf} - S_{sup})^3 / (b \cdot h^3) \quad \text{Ecuación 6}$$

$$SE \text{ (kJ/m}^2\text{)} = \text{Energía absorbida} / (b \cdot h) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde L_{MAX} es la carga máxima, L_{LOP} es el punto más alto de la porción lineal de la curva, S_{inf} y S_{sup} están definidos en la **figura 20**, b y h es la anchura y la altura de la probeta, $tg \alpha$, es la pendiente inicial de la curva y δ es la deflexión o deformación de la probeta. La energía absorbida es el área de debajo de la curva tensión-deformación correspondiente a la capacidad del punto de carga máxima (L_{MAX}) (*Tonoli y col. 2010*).

Los ensayos se llevaron a cabo con una diferencia de $S_{inf} - S_{sup}$ de 100 mm y una velocidad de deflexión de 0.5 mm/min (*Savastano y col. 2000*). Se emplearon ocho probetas para cada mezcla de fibrocemento. Las medidas se llevaron a cabo 28 días después de la preparación de cada probeta.

3.2.6 Determinación de las propiedades físicas de las probetas de fibrocemento

La absorción de agua, la densidad y la porosidad se midieron 28 días después de haber preparado las probetas, siguiendo el procedimiento normalizado ASTM C 948-81 (ASTM C 948-81). Para estas pruebas fueron necesarias 4 probetas por cada mezcla de fibrocemento. El procedimiento normalizado se resume en tres pasos:

- Se sumerge la probeta en agua a 21°C durante un tiempo aproximado de 24 h o hasta que se dan dos pesadas constantes (**figura 21**). A esta masa medida en gramos, se le asigna el símbolo "A".

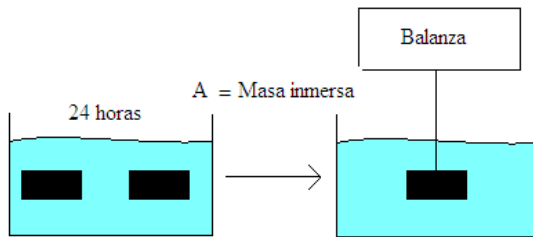


Figura 21. Pesada de la probeta en el agua.

- Se saca la probeta del agua, se secan los restos de agua con un paño absorbente y se vuelve a pesar la muestra mojada (**figura 22**). La masa saturada en agua medida en gramos, se denomina "B".

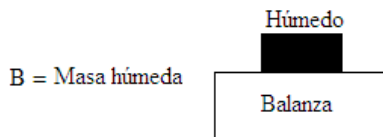


Figura 22. Pesada en húmedo de la probeta.

- Por último, se seca la muestra en una estufa a una temperatura de 105±5°C durante 24 h o hasta que la pesada sea constante (**figura 23**). La masa seca medida en gramos se denomina "C".

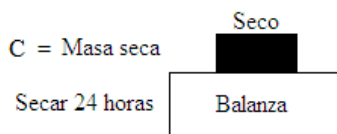


Figura 23. Pesada seco de la probeta.

La absorción de agua, la densidad y la porosidad se calcularon a partir de las masas, *A*, *B*, y *C*, mediante las **ecuaciones 8-10** .

$$\text{Absorción de agua (\%)} = (B-C/C) \cdot 100$$

Ecuación 8

$$\text{Densidad (g/cm}^3\text{)} = (C/B-A)$$

Ecuación 9

$$\text{Porosidad (\%)} = (B-C/B-A) \cdot 100$$

Ecuación 10

4. RESULTADOS

4.1 EFECTO DEL EMPLEO DE LA SEPIOLITA EN LA FABRICACIÓN Y PROPIEDADES DE FIBROCEMENTO

En esta primera parte de la investigación, se estudió el efecto del empleo de la sepiolita sobre los procesos de floculación, retención y drenaje de las suspensiones de fibrocemento, optimizando la dosis de sepiolita y de floculante. Se determinó también el efecto de esta dosis óptima sobre las propiedades del producto final. Para ello se emplearon las formulaciones que se muestran en la **tabla 9**.

Tabla 9. Composición de las mezclas de fibrocemento en porcentajes sobre peso seco.

Materias primas (%)	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Celulosa	3.3	3.2	9	3.2	3.2	3.2	3.2
ASTM II Cemento	94.7	91	44	91	91	91	91
Microsílice	-	4	-	2	2	-	4
PVA	1.9	1.8	-	1.8	1.8	1.8	-
Sílice	-	-	39	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	4	-	-	-	-
Metacaolín	-	-	4	0.5	-	4	-

4.1.1 Optimización de la dosis de sepiolita

Como los procesos de retención y drenaje dependen del proceso de floculación, se optimizó la dosis de sepiolita mediante el estudio de este proceso y de las propiedades de los flóculos obtenidos con diferentes dosis de sepiolita, en torno a las dosis empleadas habitualmente cuando la sepiolita se utiliza como agente reológico, con el fin de mantener su función principal en el proceso.

La optimización se realizó con las mezclas M1 y M3 (**tabla 9**), que son formulaciones similares a las que se usan para la fabricación de fibrocemento mediante la tecnología de curado al aire. M3 se diferencia de M1 en que se ha reducido la cantidad de microsílice y se ha añadido metacaolín, ya que existe la posibilidad de sustituir parte de la microsílice utilizada en las formulaciones de fibrocemento por sepiolita y, además, se tiende a incluir metacaolín en la formulación para conferir un mayor carácter puzolánico y reducir la alcalinidad de la matriz.

Para optimizar la dosis de sepiolita se fijó la dosis de floculante en 100 mg/kg, ya que ésta es la que se emplea en el proceso Hatschek y resulta de una optimización en trabajos anteriores a esta tesis doctoral (Negro y col. 2006b).

Se utilizaron dos sepiolitas diferentes para cada mezcla: Pangel HV (sepiolita A) y Pangel H45 (sepiolita B) y las dosis: 0%, 1%, 1.25% y 1.5%.

La **figura 24** muestra la evolución del tamaño medio de cuerda durante los ensayos de floculación-defloculación-refloculación llevados a cabo con las mezclas M1-M3 y las distintas dosis de sepiolita.

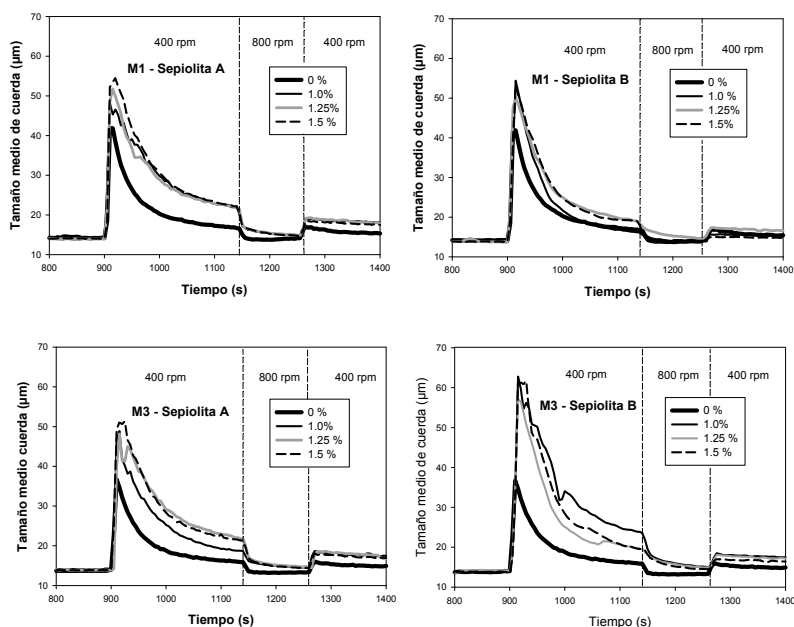


Figura 24. Floculación, defloculación y refloculación de M1 y M3 con diferentes cantidades de sepiolita A y sepiolita B.

La adición de APAM, a los 900 s del comienzo del ensayo, indujo la rápida formación de agregados, como indica el rápido aumento del tamaño medio de cuerda. Los agregados mayores comenzaron a erosionarse por acción de las fuerzas hidrodinámicas, lo que se traduce a una disminución paulatina del tamaño medio de cuerda hacia un valor de equilibrio. Esta parte de la curva, aporta información sobre la estabilidad de los flóculos formados. Cuando la intensidad de agitación aumentó los flóculos que, en principio, eran estables a 400 rpm se rompieron y el tamaño medio de cuerda disminuyó en función de la resistencia de los flóculos a las intensas fuerzas hidrodinámicas. El tamaño medio de cuerda final, tras la reducción de la intensidad de

agitación, aporta información sobre la capacidad de refloculación del sistema.

Los resultados indican que la presencia de sepiolita aumentó el tamaño medio de flóculo obtenido, así como el tamaño final tras la etapa de refloculación. Sin embargo, la concentración de sepiolita tuvo un efecto mucho más leve y, en el caso de M1, la dosis de sepiolita A afectó al máximo tamaño alcanzado. Por otro lado, durante la etapa de refloculación, la rotura de los flóculos formados en presencia de sepiolita fue más lenta, como indica la menor pendiente de la curva en los instantes posteriores al aumento de la intensidad de agitación.

En el caso de la sepiolita A, el mayor tamaño medio de cuerda, obtenido al final de la etapa de evolución de los flóculos formados en M3, se obtuvo cuando la cantidad de sepiolita añadida fue 1.25%, mientras que en M1 no se observaron diferencias. Una adición mayor aumentó levemente el tamaño máximo alcanzado tras la floculación pero no la estabilidad de los flóculos formados. En el caso de la sepiolita B no se observaron diferencias en el máximo tamaño medio de cuerda alcanzado con las 3 dosis de sepiolita; pero si se observó, sobre todo en M1, que los flóculos formados en presencia de una dosis de sepiolita de 1.25%, fueron más estables y resistentes a elevadas intensidades de agitación. Por lo tanto, esta cantidad de sepiolita se seleccionó como óptima desde el punto de vista de las propiedades de los flóculos formados.

Estudios previos de floculación de suspensiones de sepiolita con APAM han mostrado un elevado consumo de floculante debido a la elevada superficie específica de la sepiolita y a su elevada afinidad por la APAM, lo que favorecía la adsorción del polímero con una configuración plana, que no es eficaz para la floculación. Sin embargo, en las mezclas de fibrocemento, la adición de sepiolita permitió mejorar la floculación del sistema. La explicación podría radicar en la interacción de las acículas de sepiolita con el polímero adsorbido en las partículas en suspensión, que facilitaría la formación de puentes entre ellas, aun cuando las cadenas de polímero presentasen una conformación menos extendida.

4.1.2 Selección de la APAM y optimización de su dosis

La **figura 25** muestra la evolución del tamaño medio de cuerda de los flóculos inducidos en M1 por la presencia de tres

APAM diferentes y a cinco concentraciones distintas. Las características de las APAM, se recogen en la **tabla 3**.

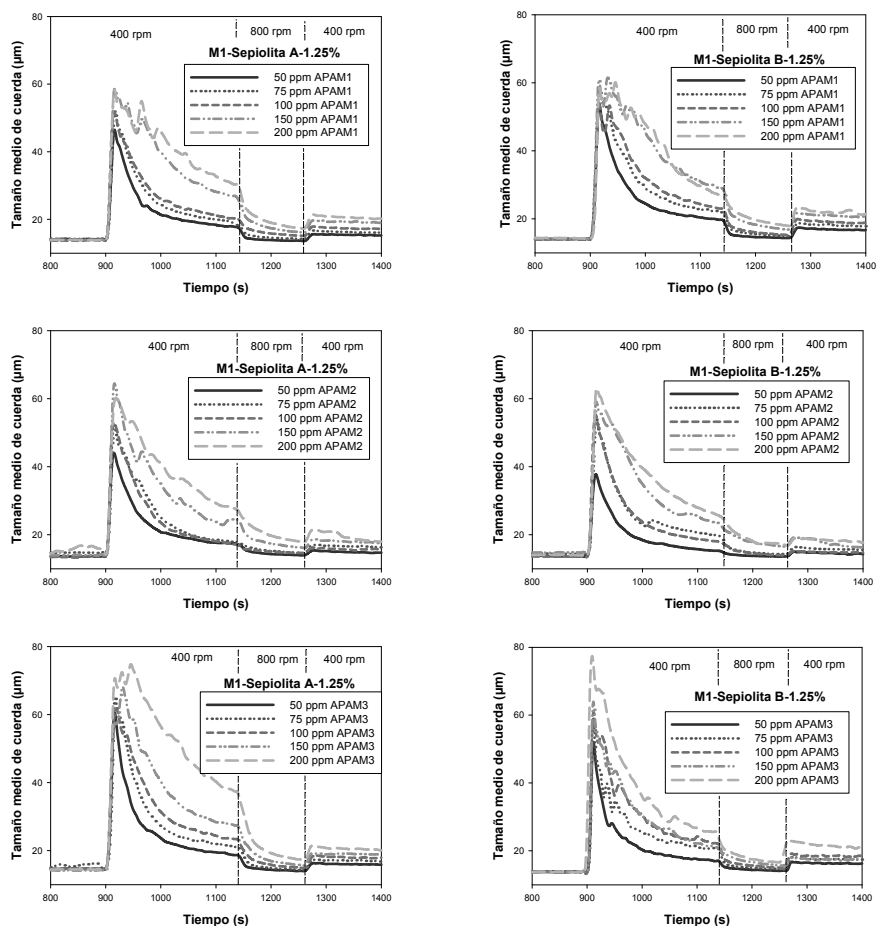


Figura 25. Evolución del tamaño medio de cuerda de M1 en presencia de sepiolita A y B y de diferentes concentraciones de APAM1, APAM2 y APAM3.

Los mayores valores del tamaño medio de cuerda se obtuvieron tras la floculación inducida por APAM3. Esta APAM es la que tiene mayor densidad de carga de las tres y una de las dos con mayor peso molecular (su peso molecular es similar al de la APAM2, pero su densidad de carga es el doble). Su elevado peso molecular facilita la formación de puentes entre las partículas, y su elevada densidad de carga le confiere una conformación más rígida y facilita su interacción con los iones Ca^{2+} adsorbidos sobre la superficie de las partículas de cemento.

El tamaño de flóculo aumenta con la dosis de floculante. Sin embargo, en todos los casos, especialmente cuando se emplea

APAM1, la presencia de sepiolita junto con dosis de floculante superiores a 100 ppm, causaron inestabilidades en la evolución del tamaño medio de cuerda que no fueron reproducibles. La baja repetitividad de estas inestabilidades junto con la observación visual de la suspensión durante y después del ensayo, demostró que estas inestabilidades se debían a la formación de flóculos adherentes que se fijaban a la ventana de zafiro de la sonda y a las paredes del vaso, durante intervalos de tiempo aleatorios, hasta que se desprendían debido a la agitación de la suspensión.

Estos flóculos adherentes podrían afectar negativamente al proceso de producción. Por lo tanto, no se recomienda superar la dosis de 100 ppm de APAM. Por otro lado, la realidad industrial corrobora estas recomendaciones, ya que la APAM más utilizada es la APAM3 y la dosis más común es la de 100 ppm.

4.1.3 Efecto de la sepiolita sobre la floculación de fibrocemento y las propiedades de los flóculos

Para determinar el efecto de la sepiolita sobre la floculación de suspensiones de fibrocemento, y sobre las propiedades de los flóculos inducidos por APAM (*Publicación 1*), se emplearon tres suspensiones de fibrocemento M1, M2 y M3, cuya composición se recoge en la **tabla 9**. M1 y M3 corresponden a la tecnología de curado al aire. M2 es una mezcla típica de la tecnología de curado en autoclave (*Nita y col. 2004*).

El estudio se llevó a cabo con las tres poliacrilamidas comerciales señaladas en la **tabla 3**, a la dosis considerada como óptima, 100 ppm de cada una de ellas.

Las **figuras 26-28** muestran la evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación-defloculación-refloculación de las mezclas de fibrocemento inducida por cada una de las tres APAMs ensayadas. La adición de APAM a la suspensión de fibrocemento indujo una rápida floculación, como muestra el notable incremento del tamaño medio de cuerda en todos los casos, a pesar de que la carga superficial de la mayor parte de las partículas en suspensión es también aniónica.

La adsorción de las APAMs sobre estas partículas en suspensión, requiere superar la fuerza de repulsión electrostática entre los grupos acrilato de la APAM y la superficie de las partículas. Esto es posible mediante la interacción con los cationes Ca^{2+} presentes en el medio. La densidad de carga de las APAMs

utilizadas es baja, con lo que la repulsión electrostática no es muy elevada y permite que grupos acrilato interactúen con las partículas a través de los cationes Ca^{2+} , formando puentes entre ellas y conduciendo así a la agregación de partículas formando flóculos.

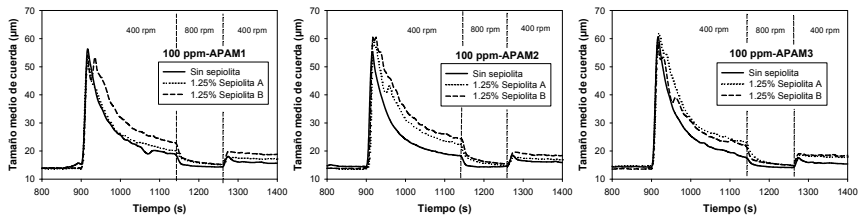


Figura 26. Floculación de M1 inducida por las APAMs.

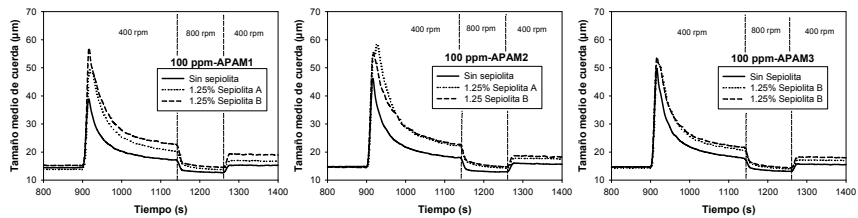


Figura 27. Floculación de M2 inducida por las APAMs.

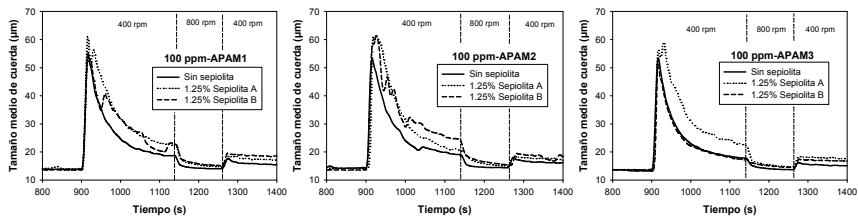


Figura 28. Floculación de M3 inducida por las APAMs.

Como resultado, se alcanzó un máximo tamaño medio de cuerda en pocos segundos, que empezó a disminuir posteriormente. Esto indica que los flóculos formados son inestables en las condiciones experimentales (400 rpm).

La probabilidad de encontrar enlaces débiles en la estructura de los aglomerados aumenta con el tamaño del flóculo (*Lu y Spielman, 1985*), por lo que los flóculos más grandes son los que se rompen antes. Además, las cadenas de APAM adsorbidas sobre las partículas tienden a evolucionar hacia una conformación plana, reduciendo su capacidad para formar puentes (*Negro y col. 2005a, 2006c; Selomulya y col. 2003*).

El uso de sepiolita incrementó el tamaño medio de cuerda obtenido después de la evolución de los flóculos (4 min después de la adición del floculante). No se ha observado un efecto claro de

la densidad de carga superficial de la sepiolita sobre la floculación de la mezcla de fibrocemento, salvo en el caso de emplear APAM1 en la floculación de M1 y M2. En este caso, el efecto de la sepiolita se incrementó levemente con la densidad de carga superficial de la misma.

El aumento de la intensidad de agitación causó la rotura de los flóculos, lo que demuestra la baja estabilidad de los flóculos en estas condiciones. Cuando la intensidad de agitación se redujo a 400 rpm, se observó una refloculación parcial del sistema, debido a la interacción entre las cadenas de APAM adsorbidas sobre la superficie de las partículas y la superficie de las partículas circundantes.

En todos los casos, la presencia de sepiolita en la suspensión aumentó el tamaño medio de cuerda obtenido después de la floculación y de la evolución de los flóculos formados, así como el obtenido después de la refloculación. Esto indica que la presencia de sepiolita aumenta la estabilidad de los flóculos a 400 rpm y la capacidad de refloculación de la suspensión.

De forma global, el efecto de las propiedades de la APAM sobre las mezclas con sepiolita A es más acusado que el efecto sobre las mezclas con sepiolita B. Las poliácridamidas APAM2 y APAM3 indujeron la formación de flóculos mayores que APAM1. Sin embargo, sobre todo en el caso de M3, el empleo de 100 ppm de APAM2 en presencia de sepiolita B aumentó la formación de flóculos adherentes, lo que podría producir problemas en el proceso de producción. Además, no se observaron diferencias significativas entre las evoluciones del tamaño medio de cuerda obtenidas con los tres floculantes cuando la mezcla utilizada fue M2 con sepiolita.

Por todo ello se considera APAM3 como el floculante más adecuado para continuar la investigación con las dos sepiolitas.

En ausencia de sepiolita, la floculación de las suspensiones de fibrocemento inducida por las APAMs, depende de la composición de la mezcla. Si bien, no se observaron grandes diferencias en la evolución del tamaño medio de cuerda de M1 y M3 en presencia de las APAMs, lo que se debe a la gran similitud de estas mezclas. En estos casos, los flóculos de mayor tamaño se obtuvieron con APAMs de alto peso molecular (APAM2 y APAM3), especialmente con APAM3, que es la APAM con mayor densidad de carga, lo que concuerda con estudios anteriores, que demuestran que el tamaño de flóculo incrementa con el peso molecular y la densidad de carga de las APAMs (*Negro y col.*

2005a). Sin embargo, los flóculos formados por M2 en ausencia de sepiolita son mucho menores. Esto se debe a tres causas:

- 1.- La menor cantidad de cemento que contiene M2. La interacción entre los grupos acrilato de las APAMs y la superficie aniónica de las partículas en suspensión, requiere la presencia de Ca^{2+} . Parte de los cationes son proporcionados por el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ del medio, pero la mayor fuente de Ca^{2+} proviene del fraguado del cemento, ya que estos cationes se generan en la superficie de las partículas de cemento, que es donde ejercen su función de enlace. El porcentaje de cemento en la mezcla M2 es la mitad que en M1 y M3, por lo que la producción de Ca^{2+} fue menor. Esto contribuye a explicar la débil interacción entre las APAMs y las partículas en suspensión de la mezcla M2.
- 2.- Su mayor contenido en partículas de pequeño tamaño, como muestra la **figura 29a**. La distribución de tamaños de cuerda de M2 está desplazada hacia la izquierda respecto a las otras dos mezclas (M1 y M3). Esto se debe en parte, a su alto contenido en metacaolín, que está formado mayoritariamente por partículas muy pequeñas, como muestra la **figura 29 b**. La interacción de metacaolín y alúmina con la APAM para unirse a otros flóculos mayores entre sí contribuye muy poco al aumento de tamaño medio de cuerda de la suspensión.
- 3.- El alto contenido en fibras de celulosa, que compiten con las otras partículas por la adsorción de la APAM, con la diferencia de que la adsorción de APAM en las fibras de celulosa no induce su floculación (como se demuestra en el apartado 4.1.4 de esta tesis), porque estas fibras forman agregados espontáneamente mediante su floculación mecánica debido a su elevada longitud y concentración (*Publicación 1; Kerekes y Schell, 1992*). Al tratarse de un sistema en el que es más difícil la formación de flóculos de elevado tamaño, las características de peso molecular y densidad de carga de las APAMs ganan relevancia, por lo que su efecto sobre la evolución del tamaño medio de cuerda es más evidente. Así, las APAMs con elevado peso molecular formaron agregados de mayor tamaño debido a su mayor capacidad para formar puentes entre partículas más distantes, y la adición de APAM3 indujo el mayor aumento del tamaño medio de cuerda, ya que APAM3 tiene alto peso molecular y alta densidad de carga. Debido a esto, la conformación de la cadena de APAM3 es más larga

y extendida que APAM1 y APAM2, y su habilidad para formar puentes es más alta que las de APAM1 y APAM2.

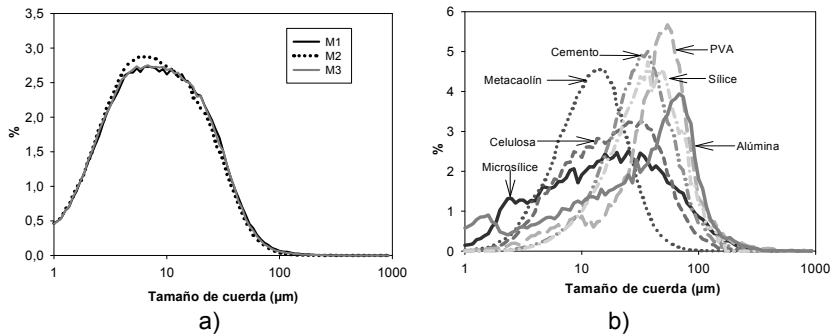


Figura 29. Distribución normalizada del tamaño de cuerda de a) las mezclas de fibrocemento y b) de cada componente de la mezcla de fibrocemento.

4.1.4 Interacción de los diferentes componentes aislados del fibrocemento con APAM. Efecto de la sepiolita

Para facilitar la interpretación de los resultados obtenidos en el estudio de la floculación de las mezclas de fibrocemento, fue necesario esclarecer el efecto de la sepiolita sobre las interacciones entre cada uno de los componentes de las mezclas de fibrocemento y las APAMs. Para ello, se llevó a cabo el estudio de la floculación y las propiedades de los flóculos formados a partir de cada una de las materias primas utilizadas para la formulación de las mezclas (**tabla 10**), sin y con un 1.25% de sepiolita, utilizando 100 ppm de APAM3 como floculante, ya que esta APAM fue la más activa en la mayor parte de los casos estudiados.

Además, se estudió el efecto del orden de adición de APAM3 y sepiolita sobre la floculación (*Publicación I*).

Tabla 10. Concentraciones de las suspensiones de componentes aislados.

Materias Primas	Concentración (g/L)
Celulosa	1.6
PVA	0.9
ASTM II Cemento	45.5
Microsílice	1.0
Sílice	19.5
Al₂O₃	2.0
Metacaolín	0.25

Las **figuras 30-34** muestran la evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación-defloculación-refloculación de la

suspensión de cada componente aislado de fibrocemento, en la concentración en la que se encuentra en la mezcla.

La **figura 30**, muestra que la adición de APAM3 a las fibras de celulosa o PVA no indujo su floculación. Esto podría indicar que APAM3 no interaccionó con las fibras, las cuales son aniónicas también.

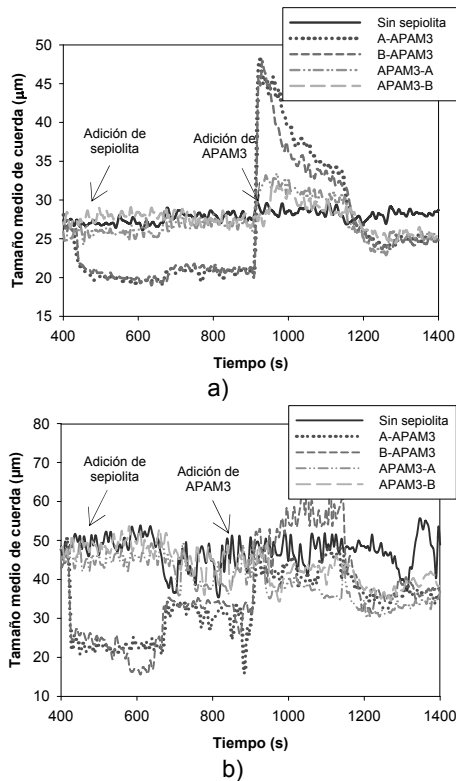


Figura 30. Efecto de la sepiolita en la floculación de a) la celulosa y b) PVA.

Cuando la sepiolita se añadió a la suspensión de fibras sin APAM3, el tamaño medio de cuerda disminuyó debido al pequeño tamaño de las partículas de sepiolita.

La adición de APAM3 a la suspensión de fibras en presencia de sepiolita, indujo una rápida formación de flóculos formados por partículas de sepiolita. Estos flóculos se rompieron cuando la agitación de la suspensión aumentó a 800 rpm y su capacidad de refloculación fue muy baja.

La adición de sepiolita 15 s después de la adición de APAM3, no indujo la formación de flóculos en el caso de la suspensión de PVA, o estos fueron muy pequeños en el caso de la suspensión de celulosa. Esto indica que la APAM3 no sólo interacciona con la

sepiolita, sino que también es adsorbida por las fibras, que compiten con la sepiolita.

Cuando la sepiolita se añade después que la APAM3, el floculante ya ha sido adsorbido por las fibras de PVA, y las cadenas de APAM3 libre, no fueron suficientes para inducir la floculación de la sepiolita.

En el caso de las fibras de celulosa, la cantidad de APAM3 disponible para interactuar con la sepiolita fue suficiente para inducir una ligera floculación. Estos dos hechos indican que la interacción de la APAM3 con el PVA es más fuerte que la interacción con la celulosa. Esto favorece la adsorción de la APAM3 sobre las fibras de PVA con una conformación plana que impide la floculación de estas fibras. A este pH tan elevado (pH=12), la interacción entre los grupos acrilatos de la APAM3 y los iones carboxílicos de la celulosa requiere la presencia de cationes (Ca^{2+}), pero la interacción entre PVA y APAM3 puede ser llevada a cabo mediante puentes de hidrógeno entre los grupos acrilato del APAM3 y los grupos hidroxilo del PVA. Esto explica la mayor afinidad del APAM3 por el PVA.

La adición de APAM3 a la suspensión de cemento indujo la formación de flóculos con elevado tamaño medio de cuerda (**figura 31**), mayores incluso que los valores obtenidos cuando se incorpora APAM3 a las mezclas de fibrocemento. La presencia de sepiolita incrementó el tamaño máximo de flóculo obtenido, especialmente al añadirla antes que la APAM3 y no se observaron grandes diferencias entre el efecto de ambas sepiolitas.

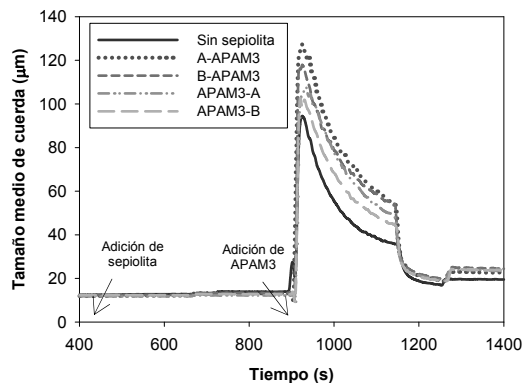


Figura 31. Efecto de la sepiolita en la floculación del cemento.

La adición de APAM3 a la suspensión de microsílíce (**figura 32**) indujo la lenta formación de flóculos pequeños pero estables,

ya que la gran mayoría de éstos no se rompieron cuando la agitación aumentó a 800 rpm.

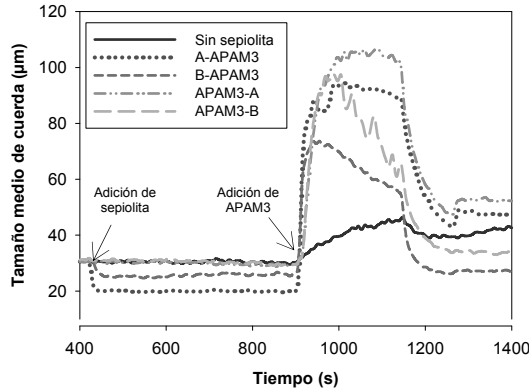


Figura 32. Efecto de la sepiolita en la floculación de la microsílíce.

La presencia de sepiolita aumentó el tamaño medio de cuerda obtenido tras la floculación, así como la velocidad del proceso. Sin embargo, gran parte de los flóculos formados se rompieron debido a las intensas fuerzas hidrodinámicas presentes a 800 rpm. Además, la refloculación de la suspensión fue inapreciable. En este caso, el efecto de la sepiolita A sobre el tamaño de los flóculos fue mayor que el efecto de la sepiolita B.

La **figura 33** muestra la evolución del tamaño cuadrático medio de cuerda de la suspensión de sílice en presencia de APAM3.

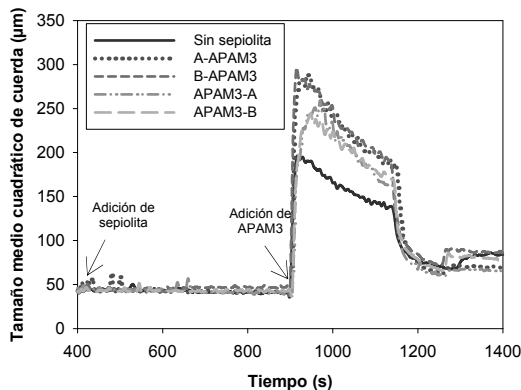


Figura 33. Efecto de la sepiolita en la floculación de la sílice.

El tamaño medio de cuerda no sólo es función del tamaño de las partículas, sino que también depende de su forma. Cuando la forma de los flóculos es demasiado irregular, el tamaño medio de cuerda puede incluso disminuir. Esto ocurre en el caso de las suspensiones de sílice por lo que, para estudiar el comportamiento

de esta suspensión, ha sido necesario emplear el tamaño cuadrático medio de cuerda. La ponderación cuadrática de la distribución de tamaño de cuerda así como el cálculo del tamaño medio cuadrático de cuerda se describen en el apartado 3.3.4 de esta tesis. La adición de APAM3 a la suspensión de sílice indujo una rápida floculación de partículas para formar flóculos grandes. La adición de sepiolita aumentó el tamaño de los flóculos, pero no la resistencia de éstos a las fuerzas hidrodinámicas ya que se rompieron fácilmente a 800 rpm. No se observaron diferencias significativas entre el efecto de ambas sepiolitas sobre el comportamiento de la suspensión.

La adición de APAM3 a la suspensión de alúmina o de metacaolín, indujo la formación de flóculos muy pequeños pero estables (**figura 34**). La adición de sepiolita a estas suspensiones incrementó el tamaño medio de cuerda obtenido después de la floculación inducida por APAM3 y, en el caso del metacaolín, también aumentó el tamaño medio de cuerda alcanzado tras el proceso de refloculación. Los resultados obtenidos cuando la sepiolita fue añadida 15 s después de la APAM3, muestran que la sepiolita no compite con la alúmina por la adsorción de la APAM3, pero sí que compite con el metacaolín.

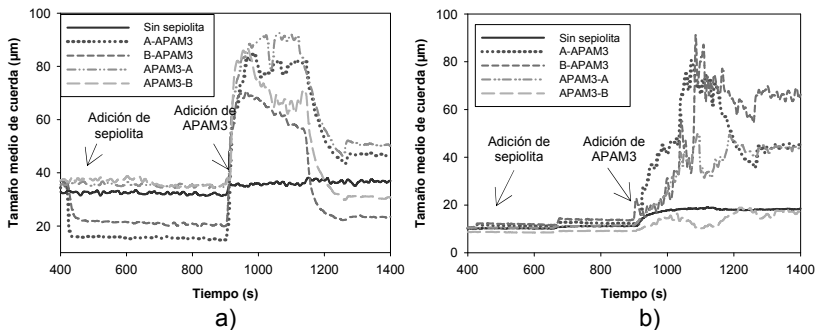


Figura 34. Efecto de la sepiolita en la floculación de a) la alúmina y b) el metacaolín.

Los resultados mostrados en los apartados 4.1.3 y 4.1.4, indican que la adición de sepiolita a las mezclas de fibrocemento antes de la floculación, reduce la cantidad de APAM3 consumida la celulosa, el PVA y la microsílíce, ya que la sepiolita compite con ellas exitosamente por la adsorción de la APAM3. Sin embargo, este hecho no explica por sí sólo, el efecto de la sepiolita sobre la floculación, porque:

- 1.- No explica el escaso efecto del orden de adición de sepiolita y APAM3 sobre la floculación del fibrocemento, incluida la M2 (**figura 35**).

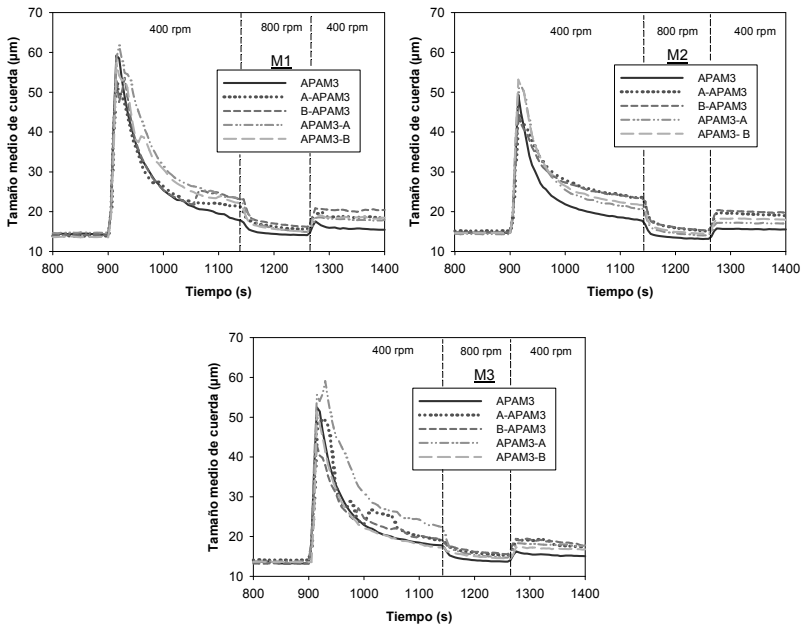


Figura 35. Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación, defloculación y refloculación inducidos por 100 ppm de APAM3.

2.- No explica por qué la floculación de cemento también mejoró con la adición de sepiolita (**figura 31**), ya que en este caso, no existía una competencia por la adsorción de APAM3. Además, los flóculos formados por las partículas de cemento fueron mayores que los formados únicamente por sepiolita en presencia de APAM3. Además, la floculación de la suspensión de sílice también se intensificó por la presencia de sepiolita y por su adición después de la APAM3. Esto indica que la sepiolita mejoró la floculación del cemento y de la sílice inducida por APAM3 a través de su interacción con éstas y con la APAM3 para formar flóculos grandes, que contenían partículas de sepiolita y cemento o sílice, y que eran más estables que los flóculos formados únicamente por cemento y APAM3, o sílice y APAM3 (el tamaño medio de cuerda después de la evolución de los flóculos aumentó en presencia de sepiolita).

Como el cemento y la sílice son los principales componentes de las mezclas de fibrocemento, la interacción de la sepiolita con la APAM3 y estas partículas incrementó el tamaño y la estabilidad de los flóculos formados en las suspensiones de fibrocemento.

Por lo tanto, el efecto de la sepiolita sobre la floculación del fibrocemento se debe a la combinación de dos mecanismos:

- 1.- Aumento de la cantidad disponible de APAM3 para su interacción con las partículas minerales.
- 2.- Interacción en el proceso de agregación del cemento y la sílice aumentando la estabilidad de los flóculos formados.

4.1.5 Efecto de la sepiolita sobre la retención de sólidos

Los resultados obtenidos a partir del análisis de las tortas, formadas mediante el drenaje de las suspensiones de fibrocemento en el VDT (**tabla 11**), evidencian la importancia de las APAMs en el proceso Hatschek, ya que la retención de sólidos en las mezclas correspondientes a la tecnología de curado al aire es muy baja en ausencia de floculante.

El uso de APAM3 incrementó notablemente la retención de sólidos en todos los casos, debido a que indujo la interacción entre las fibras y las partículas minerales formando flóculos. El empleo de sepiolita en la preparación de suspensiones de fibrocemento, aumentó la retención de sólidos obtenida en presencia de APAM3 en todos los casos. Esto es debido al efecto de la sepiolita sobre la floculación, como demuestra la estrecha relación entre el incremento de la estabilidad del flóculo a 400 rpm (incremento del tamaño medio de cuerda al final de la etapa de evolución) y el incremento en la retención de sólidos. La presencia de sepiolita aumentó la cantidad y el tamaño de los flóculos que había al comienzo del drenaje, y por eso, redujo la pérdida de materias primas a través de la malla.

Tabla 11. Retención de sólidos.

Aditivos	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)
Sin aditivos	59.8 ± 0.1	85 ± 0.1	40 ± 0.1
APAM3	88.7 ± 0.1	87.9 ± 0.5	75.5 ± 1.0
A-APAM3	91.4 ± 1.3	93.6 ± 0.9	89.7 ± 0.1
B-APAM3	93.4 ± 0.2	93.7 ± 0.6	84.2 ± 0.7
APAM3-A	97.1±1.4	81.6±0.8	90.9±1.3
APAM3-B	96.2±1.1	82.0±0.9	76.7±1.0
Sepiolita A	55.7 ± 1.2	-	60.3 ± 1.5
Sepiolita B	56.8 ± 0.1	-	49.2 ± 0.4

Por otro lado, la **tabla 11** muestra que en ausencia de floculante, el uso de sepiolita puede incrementar la retención de sólidos en algunas mezclas de fibrocemento, como es el caso de M3.

A pesar de que, de las tres mezclas, M2 presentó los flóculos más pequeños, la retención de sólidos obtenida en este caso fue mayor que la obtenida con M3. El pequeño tamaño de flóculo no implicó una baja retención de sólidos, pero sí un bajo efecto de la APAM3 sobre la misma, ya que la retención de sólidos en M2 sin APAM3 fue muy similar a la obtenida con APAM3. La alta retención de sólidos obtenida en M2 sin aditivos, podría deberse a las propiedades superficiales de la sepiolita que podrían facilitar la interacción con pequeñas partículas como el metacaolín y mejorar su retención. La retención de estas partículas pequeñas, está relacionada con el proceso de drenaje de las mezclas como se demuestra en el apartado 4.1.6 de esta tesis.

Por otro lado, la retención de sólidos en M1, con o sin APAM3, fue mayor que la obtenida en M3, siendo las dos mezclas muy similares. Para analizar la causa de esta diferencia, se preparó una cuarta mezcla, M4, con la misma composición que M3, pero sin metacaolín y una quinta mezcla, M0, con la misma cantidad de cemento, PVA y celulosa pero sin más aditivos (**tabla 9**).

La **tabla 12** muestra que la retención de sólidos en M4 en presencia de APAM3 (73%), fue similar a la obtenida en M3 (75%) y menor que la obtenida en M1. Además, en ausencia de floculante, la retención de sólidos en M1 fue mayor que la retención de sólidos en M3 y M4, y la menor retención de sólidos se obtuvo con la mezcla M0. Por lo tanto, la causa del elevado valor de la retención de sólidos en M1 está relacionada con su alto contenido en microsílíce, ya que es la única diferencia que hay entre M1, M4 y M0. Esto indica que la presencia de partículas de microsílíce incrementa la retención de sólidos sin interaccionar con la APAM3.

Tabla 12. Efecto de la microsílíce y el metacaolín en la retención de sólidos.

	Aditivos	M1 (%)	M3 (%)	M4 (%)	M0 (%)
Retención con el aditivo	Sin aditivos	59.8±0.1	40.0±0.1	51.7±0.5	38.5±0.3
	APAM3	88.7±0.1	75.5±1.0	73.0±1.6	71.1±1.4
	Sepiolita A	55.7±1.2	60.3±2.5	50.8±0.6	36.2±0.4
	Sepiolita B	56.8±0.1	50.6±0.7	50.6±0.7	35.5±0.3
Contenido en	Microsílíce	4	2	2	0
	Metacaolín	0	0.5	0	0

4.1.6 Efecto de la sepiolit a sobre el proceso de drenaje

El proceso de drenaje consta de dos etapas:

- Una primera etapa de filtración, durante la cual se elimina la mayor parte del agua que hay entre los flocúlos, mientras se forma una torta por encima del filtrado, lo que se corresponde con la parte lineal de la curva de drenaje (velocidad de drenaje constante).
- Una etapa de compresión, durante la cual la torta se comprime por acción del vacío, eliminándose parte del agua del interior de los flocúlos.

La pérdida más importante de sólidos se da durante la etapa de filtrado, mientras que la etapa de compresión determina la humedad de la torta y las propiedades de la misma.

La **figura 36** muestra las curvas de drenaje obtenidas para las mezclas M1, M2 y M3 en las diferentes condiciones ensayadas. Prácticamente en todos los casos la curva de drenaje refleja las dos etapas del proceso, empieza con una pendiente constante que comienza a disminuir a partir de un determinado tiempo hasta llegar a anularse.

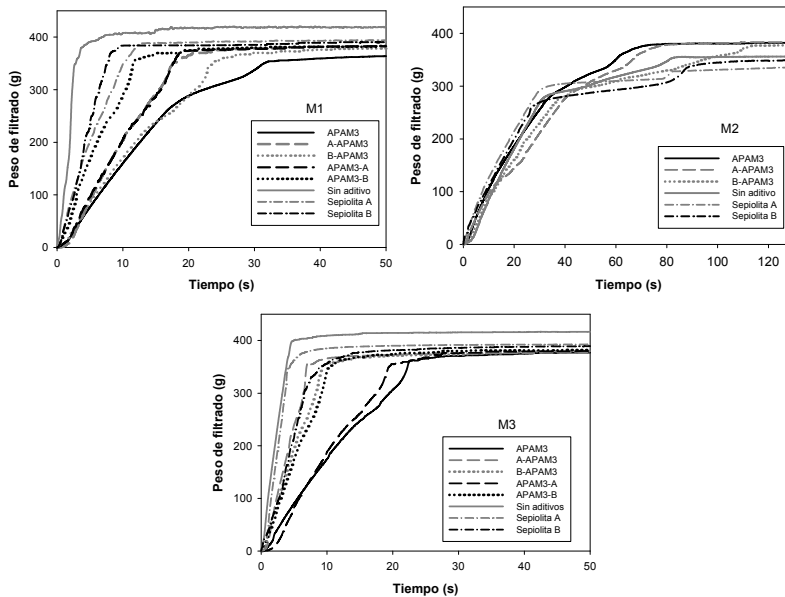


Figura 36. Efecto de la sepiolita y APAM3 en el drenaje de la torta formada.

El tiempo de drenaje se determina como el tiempo al cual la pendiente de la curva de drenaje se anula (*Publicación II*).

La **figura 36** muestra que el comportamiento de M2 es completamente diferente al de las mezclas M1 y M3. La etapa de compresión de la torta es mucho más larga en el caso de M2. Consecuentemente, los tiempos de drenaje de M2 duplican los de las otras dos mezclas (**tabla 13**). Además, el empleo de APAM3, aumentó considerablemente el tiempo de drenaje de M1 y M3, pero favoreció el drenaje de M2, especialmente en ausencia de sepiolita.

Tabla 13. Efecto de APAM3 y sepiolita sobre el tiempo de drenaje y la humedad de la torta formada.

Aditivo	Tiempo de drenaje (s)			Humedad de la torta (%)		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3
Sin aditivo	6±1	90±3	4±1	47.2±0.2	46.4±0.8	56.5±0.2
APAM3	32±1	71±2	23±2	39.9±0.3	47.9±3.3	46.5±0.1
A-APAM3	20±1	78±3	7±1	66.3±0.1	47.5±1.0	50.8±0.7
B-APAM3	26±2	111±3	9.5±1	41.9±0.4	37.6±1.6	51.0±1.0
APAM3-A	19±2	82±2	20±2	58.5±0.5	56.3±0.7	69.8±1.2
APAM3-B	12±1	82±2	11±1	55.3±0.7	55.2±0.4	52.2±0.9
Sepiolita A	12±1	-	6±1	49.0±0.5	-	43.2±0.8
Sepiolita B	9±1	-	13±2	44.9±0.4	-	36.9±0.6

La adición de APAM3 a las mezclas M1 y M3 redujo la velocidad drenaje durante la primera etapa (**figura 36**), debido a la formación de flóculos grades pero muy blandos que contenían la mayor parte del agua y que se deforman fácilmente por la acción del vacío, incluso durante la etapa de filtración. Esta etapa determinó el tiempo de drenaje de M1 y M3, pero no el de M2, ya que, en este caso, la etapa de filtración era ya muy lenta debido al elevado porcentaje de metacaolín, cuyas partículas son de pequeño tamaño (**figura 29b**) y obstruyen los huecos entre agregados, fibras y otras partículas en la mezcla sin floculante. Esto dificulta el paso de sólidos a su través, lo que explica la elevada retención de sólidos en ausencia de APAM3 en el caso de M2.

La adición de APAM3 a la mezcla M2 indujo la floculación de, al menos, parte de estas partículas y su unión a otras partículas y fibras. Esto redujo el bloqueo de huecos y mejoró el drenaje, especialmente en la etapa de compresión.

La utilización de sepiolita en ausencia de APAM3, disminuyó la velocidad de drenaje de las mezclas de fibrocemento basadas

en la tecnología del curado al aire (M1 y M3), así como en la mezcla de fibrocemento basada en la tecnología de curado en autoclave (M2). Sin embargo, la presencia de sepiolita combinada con APAM3, incrementó la velocidad de drenaje de las mezclas M1 y M3 reduciendo la ralentización del drenaje causado por la presencia de APAM3 en estos dos casos.

Por lo tanto, la adición de sepiolita a las mezclas de fibrocemento M1 y M3, redujo el efecto negativo del floculante sobre la velocidad de drenaje y potenció su efecto sobre la retención de sólidos debido al aumento del tamaño y estabilidad de los flóculos formados en presencia de sepiolita.

Por otro lado, la **tabla 13** muestra que, a pesar de la similitud de las mezclas M1 y M3, el tiempo de drenaje de M1 es un 50% mayor que el de M3 y que incluso duplica el de M3 con sepiolita y APAM3. Para determinar la causa de esta diferencia, se estudió la curva de drenaje de M4 (**figura 37**).

La **figura 37** muestra que, en presencia de APAM3, las curvas de drenaje de M3 y M4 fueron iguales y la etapa de compresión fue casi insignificante en ambos casos. Por lo tanto, la causa del mayor tiempo de drenaje de M1 es su elevado contenido en microsilíce. Aunque las partículas de microsilíce están formando parte de los flóculos y no afectan a la etapa de filtración, parte de estas partículas son de un tamaño muy pequeño, por lo que reducen la porosidad de la torta durante la etapa de compresión y dificultan la eliminación de agua, lo que aumenta la duración del drenaje durante la etapa de compresión.

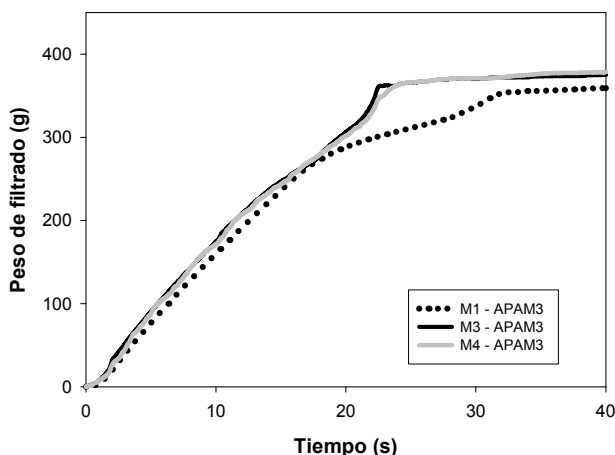


Figura 37. Efecto de la microsilíce y metacaolín en el drenaje con APAM3 y sin sepiolita.

La humedad final de la torta obtenida a partir de M1 en ausencia de sepiolita era menor que el valor correspondiente a M3, debido al carácter no higroscópico de la microsilíce (**tabla 13**).

Cuando se usó sepiolita en combinación con APAM3 en las mezclas M1 y M3 y, sobre todo, cuando se añadió la sepiolita después de la adición de APAM3, la elevada higroscopicidad de la sepiolita y el aumento de la estabilidad de los puentes formados por la APAM3, aumentó la retención de agua en el interior de los flóculos y, por tanto, la humedad de la torta obtenida después del drenaje de las muestras con sepiolita y APAM3, en las condiciones ensayadas.

La humedad de la torta influye sobre la adhesión interlaminar de las distintas capas de fibrocemento que conforman la hoja obtenida en el proceso Hatschek. Si la humedad es muy baja, la adhesión interlaminar también lo será y las capas podrían separarse. Si es demasiado alta, la lámina podría quedarse adherida al cilindro tamiz en vez de transferirse al fieltro.

La adición de sepiolita a las suspensiones de fibrocemento aumentó la humedad de la torta obtenida en M1 y M3 cuando se usó APAM3, lo que concuerda con las observaciones de *Lu y col. 2005*. Sin embargo, este efecto dependió del orden de adición de la sepiolita y APAM3 y, además, el uso de la sepiolita en ausencia de floculante disminuyó la humedad de la torta.

La retención de la humedad en presencia de sepiolita y floculante se debe a dos causas:

- 1.- La elevada higroscopicidad de la sepiolita, que favorece la adsorción de agua en su superficie (*Lu y col. 2005*). Sin embargo, dado que la dosis de sepiolita en la mezcla es muy baja, la cantidad de agua absorbida en su superficie no explica por sí sola las diferencias observadas.
- 2.- La capacidad de la APAM3 para formar puentes que, combinada con su interacción con la sepiolita, incrementa la retención de agua en el interior de los flóculos. Esta sería la principal razón del aumento de la humedad de la torta, lo que indica que la acción de la sepiolita como controlador de la humedad requiere la interacción entre la sepiolita y el floculante.

A pesar de que la M1 y M3 tienen similar composición, el efecto de la sepiolita en la humedad de la torta obtenida en ausencia de APAM3 es muy diferente. Para poder explicar esta diferencia, se prepararon dos mezclas diferentes: la mezcla M5

con la misma cantidad de cemento, celulosa y PVA que las otras, pero con una mayor cantidad de metacaolín y sin microsíllice y la M0 sin microsíllice y sin metacaolín (**tabla 9**).

La **tabla 14** muestra el efecto de la microsíllice y el metacaolín sobre la humedad de la torta obtenida tras el proceso de drenaje con y sin sepiolita. Los resultados obtenidos a partir de M0, M1 y M3 en presencia de APAM3 muestran que la humedad de la torta disminuyó ligeramente cuando la cantidad de microsíllice se incrementó. Esto podría ser debido al carácter no higroscópico de la microsíllice.

Tabla 14. Efecto de la microsíllice y del metacaolín en la humedad de la torta.

		<i>Aditivo</i>	<i>M0 (%)</i>	<i>M1 (%)</i>	<i>M3 (%)</i>	<i>M4 (%)</i>	<i>M5 (%)</i>
Contenido	Microsíllice		0	4	2	2	0
	en Metacaolín		0	0	0.5	0	4
Humedad con aditivo	APAM3		48.9±0.5	39.9±0.3	46.5±0.1	55.5±0.2	52.1±0.3
	Sin aditivo		53.1±0.9	47.2±0.2	56.5±0.2	48.5±0.5	63.0±0.7
	Sepiolita A		55.3±1.1	49.0±0.3	43.2±0.8	45.5±0.9	57.6±0.7
	Sepiolita B		56.1±1.2	44.9±0.7	36.9±0.6	47.8±0.6	56.8±0.7

Cuando se añadió sepiolita en ausencia de floculante, el efecto de la sepiolita sobre la humedad de la torta obtenida para M0, M1 y M4 fue despreciable comparado con el efecto de la microsíllice. Sin embargo, la humedad de la torta obtenida con M3 y M5 disminuyó notablemente cuando se usó la sepiolita. Por lo tanto, en ausencia de APAM3, la sepiolita no afectó a la humedad de las tortas obtenidas a partir de las mezclas sin metacaolín, pero en presencia de metacaolín, redujo considerablemente la humedad de la torta. Este hecho junto con el notable aumento de la retención de sólidos, observado cuando se añadió la sepiolita a M3 en ausencia de APAM3 (tabla 12), indica que hay una interacción entre la sepiolita y el metacaolín que permite la retención de metacaolín y otras pequeñas partículas y reduce la interacción con el agua, disminuyendo así la humedad de la torta.

4.1.7 Efecto de la sepiolita y del PVA sobre las propiedades mecánicas del fibrocemento

Para comprobar los efectos de la sepiolita sobre las propiedades tanto mecánicas como físicas se usó la formulación M1 (**tabla 9**) sin sepiolita, y con las respectivas sepiolitas M1-A y M1-B. Para verificar el efecto de la fibra sintética (PVA) se estudió otra mezcla sin esta fibra M6 (*Publicación III*). La **tabla 15** recoge las composiciones de estas mezclas.

Tabla 15. Composición de las suspensiones de fibrocemento estudiadas.

Materias primas	M1 (%)	M1-A (%)	M1-B (%)	M6 (%)
<i>Celulosa</i>	3.20	3.16	3.16	5
<i>ASTM II Cemento</i>	91.00	89.88	89.88	91
<i>Microsílice</i>	4.00	3.96	3.96	4
<i>PVA</i>	1.80	1.77	1.77	0
<i>Sepiolita A</i>	0	1.25	0	0
<i>Sepiolita B</i>	0	0	1.25	0

La **figura 38** muestra las curvas de tensión-deformación de las probetas tras 28 días de curado. Por razones de claridad se muestra una curva representativa de los resultados obtenidos de las ocho probetas de cada mezcla.

Las probetas preparadas a partir de M1, presentaron un buen comportamiento mecánico, que se deduce de los elevados valores de tensión y deformación alcanzados antes de la rotura de las probetas, junto con el elevado valor del área bajo la curva. La interacción entre las fibras de PVA y la matriz de cemento es uno de los principales factores responsables de la eficacia de la transferencia de tensión (*Ferrara y col. 2007*). Sin embargo, las probetas preparadas a partir de la mezcla con sepiolita A (M1-A) presentaron el mejor comportamiento mecánico. La adición de sepiolita A proporcionó a la matriz ductilidad y resistencia.

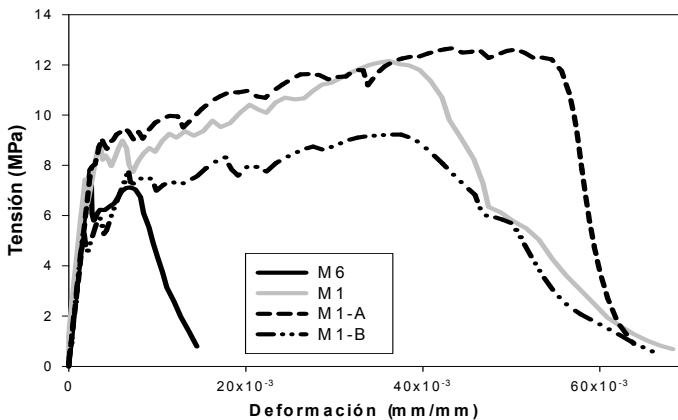


Figura 38. Curvas de Tensión-Deformación de las probetas de fibrocemento.

Las probetas preparadas sin fibras de PVA (M6) presentaron el menor valor de área bajo la curva y la menor tensión de rotura asociada, además, a una baja deformación. La baja resistencia y ductilidad de estas probetas confirman la importancia de las fibras de PVA como refuerzo del material compuesto.

La **tabla 16** recoge los valores de las propiedades mecánicas calculadas a partir de las curvas de tensión-deformación de las probetas preparadas con cada mezcla empleando las **ecuaciones 4-7** expuestas en el apartado 3.3.5 de esta tesis .

El *MOR*, el *MOE* y la *EE* aumentaron notablemente cuando se sustituyeron parte de las fibras de celulosa por las fibras de PVA. Las fibras de pino contienen extractos de madera, los cuales retardan la hidratación del cemento (*Nazerian y col. 2011; Vaickelionis y Vaickelioniene, 2006*). Además, la celulosa es muy sensible al medio alcalino y se degrada rápidamente, reduciendo la durabilidad del material (*Filho y col. 2003; Kim y col. 1999*).

Tabla 16. Propiedades mecánicas de las probetas de fibrocemento.

	M1 (%)	M1-A (%)	M1-B (%)	M6 (%)
<i>MOR (MPa)</i>	11.20±1.73	11.98±1.64	9.68±0.58	8.11±0.58
<i>LOP (MPa)</i>	6.58±1.28	7.07±1.49	5.63±0.80	7.45±1.11
<i>MOE (MPa)</i>	18842±664	18726±1476	17993±679	15739±1439
<i>EE (KJ/m²)</i>	2.93±0.72	2.99±0.66	2.14±0.20	0.48±0.12

Estos inconvenientes se resuelven mediante el uso de fibras sintéticas, que no interfieren en el fraguado del cemento y son más estables en condiciones alcalinas. Sin embargo, esta adición aumenta el coste del producto, si bien, aumenta su rendimiento a largo plazo (*Bezerra y col. 2006*) y sus propiedades mecánicas, excepto el límite de proporcionalidad, que disminuyó ligeramente cuando parte de la celulosa fue sustituida por el PVA. No obstante, estas propiedades mecánicas mejoraron aún más mediante adición de la sepiolita A, como muestran los resultados obtenidos con la mezcla (M1-A). La adición de sepiolita A a la formulación M1 aumentó el módulo de rotura, el límite de proporcionalidad y la energía específica (**tabla 16**), función, esta última, del área bajo la curva de tensión-deformación que también aumenta. Por lo tanto, el uso de sepiolita A aumentó la energía requerida para romper la probeta de fibrocemento.

Sin embargo, el empleo de sepiolita B tuvo el efecto contrario, como se deduce de los resultados obtenidos con las probetas preparadas con M1-B; aunque los valores de *MOR*, *MOE* y *EE* se mantuvieron por encima de los valores obtenidos sin fibras de PVA (M6). Esto demuestra que la selección de sepiolita es clave para la calidad del producto.

La adición de sepiolita B a la mezcla M1 disminuyó el módulo elástico. Por lo que la deformación plástica del producto preparado con sepiolita B requirió una menor tensión.

Para explicar el efecto de la sepiolita y las fibras de PVA sobre las propiedades mecánicas del producto, se compararon las propiedades físicas de las diferentes probetas.

4.1.8 Efecto de la sepiolita y PVA sobre las propiedades físicas del fibrocemento

En la **tabla 17** se muestran los valores de las propiedades físicas de las probetas de fibrocemento. Estas propiedades están relacionadas entre sí e influyen sobre el comportamiento mecánico del producto final.

La sustitución de parte de la celulosa de M6 por fibras de PVA (M1) disminuyó la porosidad del producto. Esto se debe a la porosidad y carácter hidrófilo de la celulosa, que aumentó la absorción de agua y, consecuentemente, aumentó también la humedad del producto durante la etapa de curado. Este agua se consume durante el fraguado de la matriz dejando huecos, lo que explica la mayor porosidad del material de M6 y su mayor capacidad de absorción.

Tabla 17. Propiedades físicas de las probetas de fibrocemento.

	M1 (%)	M1-A (%)	M1-B (%)	M6 (%)
<i>Densidad (g/cm³)</i>	1.73±0.02	1.70±0.02	1.69±0.04	1.71±0.05
<i>Absorción (% masa)</i>	18.24±0.64	19.23±0.49	19.36±1.01	20.07±1.54
<i>Porosidad (% masa)</i>	31.55±0.73	32.76±0.47	32.78±0.97	34.33±1.64

El aumento de estos huecos contribuye a la disminución del módulo de rotura y del módulo de elasticidad (**tabla 16**). Sin embargo, el uso de celulosa en la mezcla es necesario porque las fibras de PVA son difíciles de dispersar en la matriz, lo que interfiere con las propiedades (Zheng y Feldman, 1995). La **figura 39** muestra las notables diferencias morfológicas entre las fibras de celulosa y las de PVA. Las fibras de PVA son considerablemente más largas y tienden a mantenerse unidas en haces, además, su pared es completamente lisa lo que disminuye su interacción con los minerales de la matriz. La superficie hidrófila de fibras de celulosa y su longitud facilita su dispersión y la interacción con el cemento.

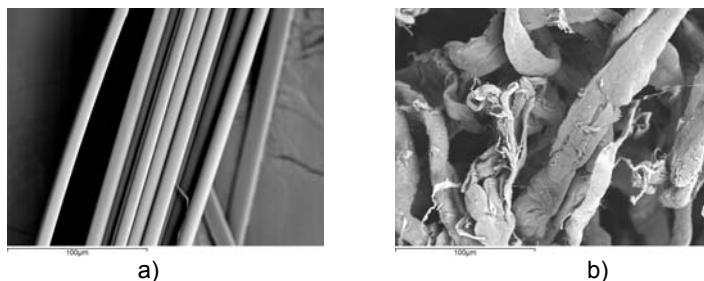


Figura 39. Imágenes obtenidas mediante SEM de las fibras de a) PVA y b) celulosa de pino.

Cuando se añadió la sepiolita a M1, la absorción de agua y la porosidad aumentaron ligeramente (**tabla 16**) debido a la capacidad de la sepiolita para absorber agua y a su gran área superficial. Sin embargo, los valores de porosidad y la absorción de agua obtenidos en presencia de sepiolita fueron menores que los valores obtenidos para las probetas fabricadas sin PVA (M6).

Estos valores de las propiedades físicas, están dentro del intervalo de valores dados por la norma chilena NCh186/1 y el *Decreto N°21341-MEIC*. El aumento de la capacidad de absorción de agua y de la porosidad, no explican las buenas propiedades de las probetas preparadas con M1-A (**tabla 16**).

La adición de sepiolita mejora las propiedades mecánicas del producto, sin afectar significativamente a las propiedades físicas del fibrocemento. La explicación de esta aparente contradicción es que el efecto de la sepiolita sobre el fibrocemento es la combinación de, al menos tres acciones:

- 1.- La sepiolita mejora las propiedades reológicas de la mezcla de cemento, lo que permite una mejor distribución de las fibras en la matriz, que está relacionada con la mayor retención de sólidos observados en estudios previos (*Publicación II*).
- 2.- Las partículas de sepiolita llenan las cavidades o poros presentes en la matriz de cemento inhibiendo la expansión de grietas durante la rotura (*Kavas y col. 2004*).
- 3.- La mayor área de superficie específica y la débil carga aniónica de la superficie de la sepiolita, provocan la adsorción de moléculas de agua, lo que disminuye el contenido de agua libre en el sistema poroso de la matriz. Esto retarda el proceso de la carbonatación del Ca(OH)_2 mejorando el fraguado del cemento (*Martínez-Ramírez y col. 1994*).

Los resultados obtenidos con la sepiolita B mostraron que la mayor densidad de carga aniónica de esta sepiolita interfirió con el mecanismo expuesto, al afectar a la capacidad de dispersión de la sepiolita.

La **figura 40** muestra que la distribución de tamaño de cuerda de la suspensión de sepiolita B está desplazada hacia tamaños mayores, lo que demuestra que la suspensión de sepiolita B está menos dispersa que la de la sepiolita A. Esto tiene tres consecuencias:

- 1.- Disminuye su eficacia como agente reológico, ya que los haces de acículas no actúan de modificadores de la viscosidad.
- 2.- Disminuye su capacidad de inhibir la expansión de grietas en la matriz, debido a que no puede llenar los poros más pequeños de la matriz.
- 3.- Disminuye la superficie externa expuesta al agua, lo que reduce la cantidad de átomos de oxígeno en la superficie de la sepiolita con pares de electrones libres, capaces de interaccionar con el agua a través de puentes de hidrógeno (*Martínez-Ramírez y col. 1995*).

En consecuencia, la eficiencia de la sepiolita B no es lo suficientemente alta como para superar el efecto de la mayor porosidad y capacidad de absorción de agua sobre las propiedades mecánicas, por lo que el módulo de rotura, el límite de proporcionalidad, el módulo elástico y la energía específica presentan valores inferiores a los obtenidos en ausencia de sepiolita.

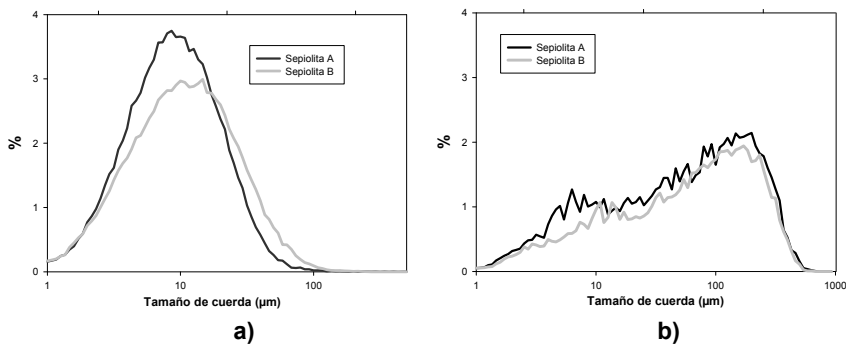


Figura 40. Distribución de tamaño de las partículas de sepiolita en suspensión de agua saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$: a) antes de la floculación y b) después de la floculación.

4.2 EMPLEO DE FIBRAS CELULÓSICAS ALTERNATIVAS EN LA FABRICACIÓN DE FIBROCEMENTO

En los últimos años, el interés en estudiar el uso de residuos agrícolas como materia prima para producir fibras de refuerzo estructurales, para materiales de construcción, ha aumentado debido a su bajo o nulo coste y a las ventajas medioambientales que puede presentar esta forma de gestión de los residuos. Sin embargo, aún hay muy poca información disponible sobre el empleo de celulosa procedente del tallo de maíz en el proceso Hatschek, y ninguna sobre el efecto que tiene esta celulosa sobre la retención y el drenaje, menos aún cuando esta celulosa ha sido obtenida mediante procesos de cocción alternativos, como es el proceso "organosolv". Por otro lado, aunque diversos autores han demostrado que el empleo de fibras de cañamiza mejora notablemente las propiedades mecánicas de diversos tipos de fibrocemento, no hay ningún estudio sobre el efecto que tiene el empleo del residuo del cultivo de la cañamiza que, sin duda, es mucho más barato que las fibras de cañamiza que son el producto principal de este cultivo.

El empleo de cualquiera de estos dos residuos podría disminuir notablemente los costes de producción de fibrocemento. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es el estudio de la posibilidad de emplear como fuente de fibras de celulosa, en el proceso Hatschek, las pastas procedentes de dos residuos de explotaciones agrícolas: la paja de cañamiza (*Cannabis sativa L.*) y los tallos de maíz (*Zea Mays L.*), obtenidas a través de procesos de cocción de bajo impacto ambiental para la producción de fibrocemento.

Las propiedades físicas y mecánicas del fibrocemento dependen de: (a) las de las fibras de refuerzo, que, a su vez, son función de su naturaleza y morfología, (b) las propiedades de la matriz y (c) las interacciones entre fibras y matriz.

Por lo tanto, en primer lugar, se estudió la morfología de las fibras obtenidas mediante diferentes condiciones de cocción de los dos residuos agrícolas (*Publicación IV*). En segundo lugar, se estudió como afectaba el empleo de estas fibras a los procesos de floculación, retención y drenaje de las suspensiones de fibrocemento. Por último, se estudió el efecto del empleo de estas

fibras, obtenidas a partir de residuos, sobre las propiedades mecánicas y físicas del fibrocemento.

El floculante empleado para estudiar el comportamiento de las suspensiones de fibrocemento y preparar las probetas fue la poliacrilamida aniónica APAM3 (**tabla 3**), de uso común en el proceso Hatschek (*Negro y col. 2006c*), con un peso molecular de 7.4×10^6 g/mol y una densidad de carga de 13.4%. Se empleó una dosis de 100 ppm, que fue seleccionada como óptima a partir de los resultados mostrados en los puntos 4.1.2 de esta tesis.

La mezcla utilizada en este estudio es la correspondiente a la tecnología de curado al aire, pero sin fibras de PVA, ya que estas mejoran notablemente las propiedades mecánicas, ocultando el efecto de la naturaleza de las fibras de celulosa sobre las propiedades mecánicas del fibrocemento (*Publicación IV*).

4.2.1 Efecto del empleo de pastas procedentes de la paja de cañamiza sobre la fabricación y la calidad del fibrocemento

La **tabla 18** recoge composición de las mezclas de fibrocemento preparadas para este estudio. P1, P2, P3 y P4 son pastas de paja de cañamiza obtenidas mediante dos procesos diferentes: un proceso semi-químico y un proceso organosolv empleando NaOH y etanolamina como disolventes, respectivamente. La **tabla 4** muestra las condiciones de cocción empleadas, que son el resultado de un estudio previo, llevado a cabo para optimizar los procesos de cocción de las pastas de cañamiza (*Barbera y col. 2011*).

Tabla 18. Composición de las mezclas de fibrocemento con pastas de paja de cañamiza y pasta de pino.

Mezcla	M1	M2	M3	M4	MR
<i>Proceso</i>	<i>Semi-químico</i>		<i>Organosolv</i>		<i>Kraft</i>
Fuente de fibra	P1	P2	P3	P4	PR
Celulosa (%)	5	5	5	5	5
ASTM II cemento (%)	91	91	91	91	91
Microsílice (%)	4	4	4	4	4

Como referencia se usó una pasta kraft de pino refinada sin blanquear (PR), utilizada comúnmente como fuente de fibras de celulosa en el proceso Hatschek (*Publicación V*).

4.2.1.1 Caracterización morfológica de las pastas

La **tabla 19** resume los resultados de la caracterización morfológica de las pastas de paja de cañamiza obtenidas. La pasta kraft de pino (PR) también se caracterizó para su comparación con las de paja de cañamiza.

Tabla 19. Caracterización morfológica de la pasta de paja de cañamiza y pasta de pino.

PROCESO	Semi-químico				Kraft	
	P1	P2	P3	P4	PR	PR
PASTAS						
FIBRAS						
Número de fibras por gramo ($10^6/g$)	32.0±1.6	61.2±3.6	45.2±2.3	28.5±1.4	10.8±0.5	10.8±0.5
Longitud aritmética (μm)	356±18	389±19	345±17	352±18	456±23	456±23
Longitud ponderada en longitud (μm)	539±27	574±29	459±23	497±25	1130±7	1130±7
Longitud ponderada en área (μm^2)	583±29	617±30	472±24	526±26	1344±67	1344±67
Anchura media (μm)	19.2±0.9	29.0±1.4	24.0±1.2	27.3±1.4	25.5±0.02	25.5±0.02
Peso unitario (mg/m)	0.08±0.01	0.40±0.02	0.06±0.01	0.10±0.01	0.19±0.02	0.19±0.02
Microfibrillas (%)	1.38±0.11	1.66±0.08	1.68±0.08	1.48±0.07	1.63±0.09	1.63±0.09
FINOS						
Número de finos	13149±657	30470±1524	8947±447	15474±774	49192±2460	49192±2460
Longitud de los finos (%)	25.4±1.3	32.7±1.6	19.5±1.0	25.1±1.3	40.3±2.1	40.3±2.1

Es evidente que las fibras y los finos obtenidos a partir de la paja de cañamiza son mucho más cortos que los de las pastas de pino. Por eso, el número de fibras por gramo de las pastas de paja de cañamiza es mayor que el de la pasta de pino. Esto podría facilitar su dispersión en la matriz (*Pico y Bartl, 2011; Bartl y Pico, 2009*).

P1 y P3 presentan valores de la longitud media aritmética, la longitud ponderada en longitud, la anchura media, el peso unitario de las fibras y la longitud de los finos, menores que los obtenidos para las pastas P2 y P4. Esto puede ser debido a las fuertes condiciones de cocción usadas para obtener las pastas P1 y P3, que aumentan la degradación de las fibras durante el proceso.

El NaOH utilizado en el proceso semi-químico, degradaría materiales amorfos tales como la hemicelulosa y las pectinas, procedentes de la superficie de las fibras de cañamiza (*Troëdec y col. 2009*). Esto reduciría el peso unitario de las fibras. Sin embargo, el peso unitario de las fibras obtenidas mediante el proceso organosolv (P3) es incluso menor que el de las fibras de P1. El proceso organosolv consiste en disolver la lignina, extractivos, hemicelulosa y pectina en etanolamina, de tal manera que luego puedan ser empleados en la obtención de productos químicos. Por lo tanto, los resultados muestran que la eficacia de la extracción con etanolamina de estos compuestos de la superficie de la fibra es elevada, incluso cuando se aplican condiciones de cocción suaves.

El porcentaje de microfibrillas en las pastas P2, P3 y PR, es similar entre sí y superior al de las demás pastas. Esto podría incrementar la interacción entre las fibras y la matriz y, consecuentemente, mejorar las propiedades del fibrocemento.

Estas imágenes, muestran que en las pastas P2 y P4, obtenidas mediante cocción en condiciones suaves, gran parte de las fibras está aún formando parte de agregados.

Esto dificulta la dispersión de las fibras en la suspensión de fibrocemento y añade una mayor cantidad de compuestos orgánicos distintos de la celulosa. Además, reduce la superficie capaz de interaccionar con la matriz. Sin embargo, las fibras P2 y P4 están menos degradadas, lo que puede mejorar sus propiedades mecánicas.

La **figura 41** muestra las fotografías de las pastas de paja de cañamiza obtenidas por SEM.

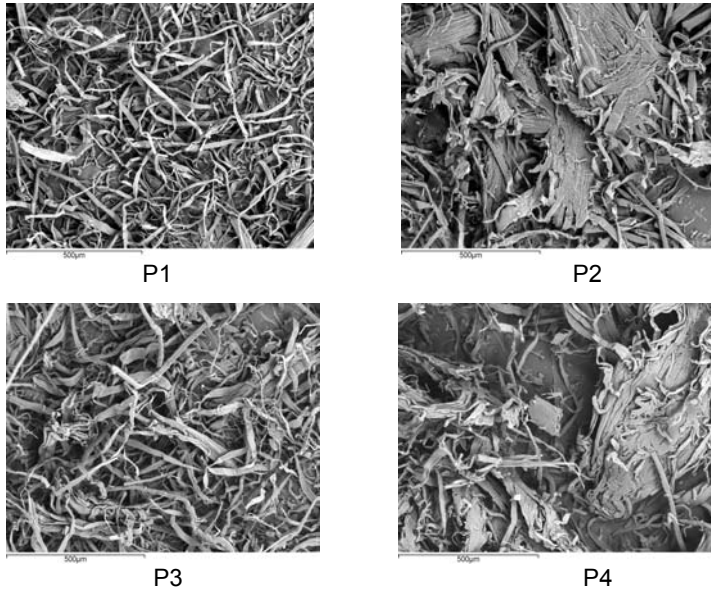


Figura 41. Imágenes obtenidas por SEM de las pastas de paja de cañamiza.

4.2.1.2 Floculación de las suspensiones de fibrocemento

La **figura 42** muestra la evolución del tamaño medio de cuerda de las partículas en las suspensiones de fibrocemento preparadas con pastas de paja de cañamiza y pastas de pino.

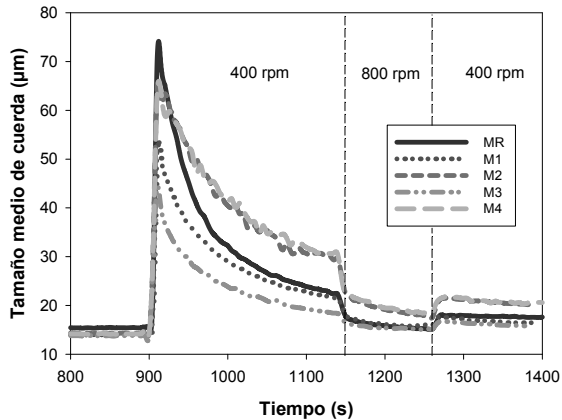


Figura 42. Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación-defloculación-refloculación de las suspensiones de fibrocemento. Efecto del empleo de paja de cañamiza.

Transcurridos 900 s tras comenzar el ensayo, se añadió el floculante a la suspensión, lo que provocó un aumento rápido del tamaño medio de cuerda, debido a la agregación de las partículas

para formar flóculos de mayor tamaño, que alcanzó un valor máximo en 10-15 s, y luego comenzó a disminuir con ritmo diferente en cada caso, dependiendo de la estabilidad y la resistencia de los flóculos formados (evolución de flóculos). Cuando la agitación aumentó a 800 rpm, una parte de los flóculos se rompió, como muestra la disminución del tamaño medio de cuerda (defloculación). La capacidad de refloculación del sistema es parcial, como muestra el aumento del tamaño medio de cuerda cuando la agitación se volvió a reducir a 400 rpm.

Los mayores tamaños medios de cuerda tras la floculación se alcanzaron con las suspensiones MR, M2 y M4. Sin embargo, la evolución del tamaño medio de cuerda de M2 y M4, indica que los flóculos formados en estos casos fueron más estables que los formados por MR. Además, después de las etapas de defloculación y refloculación, el tamaño medio de cuerda en M2 y M4 se mantuvo más alto que en el caso de la suspensión MR.

Los resultados indican que las condiciones de cocción de las pastas afectaron en mayor medida al proceso de floculación y a las propiedades de los flóculos, que el reactivo usado. Además, el empleo de pastas obtenidas en condiciones de cocción suaves favorecieron la formación de flóculos más grandes y estables cuando se añadió APAM3 a la suspensión de fibrocemento.

4.2.1.3 Retención y drenaje de las suspensiones de fibrocemento

La **figura 43**, muestra las curvas de drenaje de las suspensiones de fibrocemento usando como fuentes de fibra la pasta de paja de cañamiza y la pasta de pino (**tabla 17**).

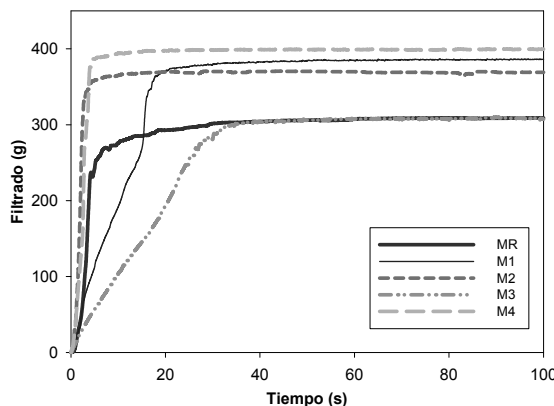


Figura 43. Curvas de drenaje de las suspensiones de fibrocemento preparadas con las pastas de paja de cañamiza y pasta de pino.

Existen notables diferencias entre las curvas de drenaje de las suspensiones de fibrocemento M1-M4 y MR. La velocidad inicial de drenaje de las suspensiones M1 y M3 fue mayor que la de MR, M2 y M4. Sin embargo, no hubo diferencias significativas en las curvas de drenaje de M2 y M4. El peso del filtrado final fue mayor en estos dos casos y en el caso de M1

.La **tabla 20** muestra que la retención de sólidos fue muy baja cuando la torta se formó a partir de las suspensiones M2 y M4, teniendo un valor máximo en el caso de las suspensiones M1 y M3. Estos valores, junto con las curvas de drenaje, indican que la mayoría de los minerales sólidos se perdieron con el agua del drenaje en la etapa de filtración en los casos de M2 y M4. Sólo algunos de los minerales y la mayoría de las fibras fueron retenidos. La elevada higroscopicidad de las fibras explica la alta humedad de las tortas formadas en estos dos casos.

La humedad de la torta disminuye cuando la retención aumenta, y esto es debido al mayor contenido de sólidos minerales en la torta (la capacidad de absorción de agua de las partículas minerales es despreciable comparada con la de las fibras).

Tabla 20. Retención y humedad de las tortas obtenidas a partir de suspensiones de fibrocemento con pasta de paja de cañamiza y pasta de pino.

Suspensiones	Fuente de fibra	Retención (%)	Humedad (%)
M1	P1	66.5 ± 1.87	46.8 ± 2.05
M2	P2	29.1 ± 4.90	63.7 ± 0.80
M3	P3	64.7 ± 1.57	50.5 ± 0.90
M4	P4	18.5 ± 5.70	64.7 ± 1.33
MR	PR	57.3 ± 2.30	57.9 ± 1.20

Estas diferencias, en la retención de sólidos de las suspensiones de fibrocemento, se pueden explicar mediante la distribución de tamaños de las partículas en suspensión después del proceso de floculación y de las propiedades de los flóculos (**figura 44**).

La **figura 44** muestra que las distribuciones de tamaños de cuerda de las suspensiones M2, M4 y MR floculadas fueron similares y que los flóculos formados fueron notablemente mayores que en el caso de M1 y M3. Por lo tanto, los espacios entre los flóculos fueron también mayores y el agua pudo drenar muy rápido. Esto explica la alta pendiente inicial de la curva de drenaje observada en M2, M4 y MR. Sin embargo, los flóculos formados a partir de MR fueron considerablemente más débiles que los formados a partir de M2 y M4 (**figura 42**) por lo que, se rompieron, deformaron y comprimieron por las fuerzas de vacío,

provocando que los espacios entre los flóculos disminuyeran, lo que implicó una disminución en la velocidad de drenaje (etapa de compresión) y una retención superior de minerales sólidos. Además, la capacidad de M2 y M4 de interactuar con las partículas minerales es notablemente inferior debido a la menor dispersión de las fibras en estas pastas (**figura 41**).

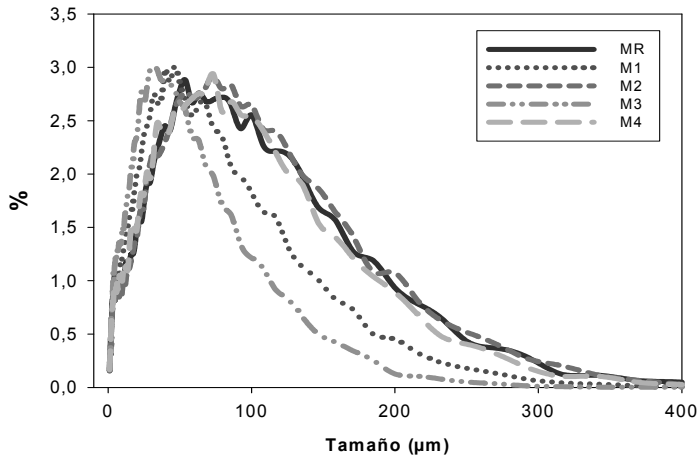


Figura 44. Distribución del tamaño de partículas después de la floculación de las suspensiones de fibrocemento con pastas de cañamiza y pino.

4.2.1.4 Propiedades mecánicas y físicas de las probetas

La **figura 45** muestra las curvas de tensión-deformación de las probetas a los 28 días.

La curva más parecida a la correspondiente a MR fue la obtenida con las probetas preparadas con M3. Además, en este caso se obtuvo el máximo alargamiento antes de la rotura de la probeta, aunque la tensión máxima fue menor que la obtenida con MR. Este comportamiento mecánico: elevado alargamiento, elevada tensión alcanzada y gran área bajo la curva, está relacionado con una buena dispersión de las fibras y partículas sólidas en el material compuesto. Las otras probetas fueron más rígidas que M3 y MR, como se muestra por sus bajos valores de deformación.

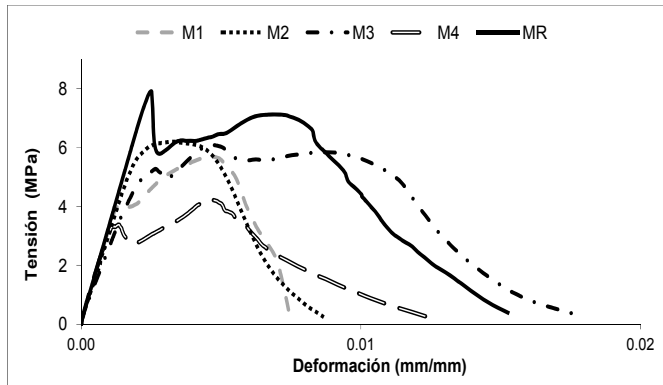


Figura 45. Curvas de tensión-deformación de las probetas de fibrocemento con pastas de paja de cañamiza y pasta de pino.

Por este motivo, las probetas preparadas con M3 podrían ser las que presenten mejores propiedades mecánicas, entre las probetas de fibrocemento preparadas con pasta de paja de cañamiza.

La **figura 46** muestra las propiedades mecánicas: *MOR*, *MOE*, *LOP* y *EE*, de las probetas de fibrocemento preparadas con las cinco pastas. Los mayores valores de *MOR*, *LOP* y *EE* se obtuvieron para MR, seguidos de los valores obtenidos con M3.

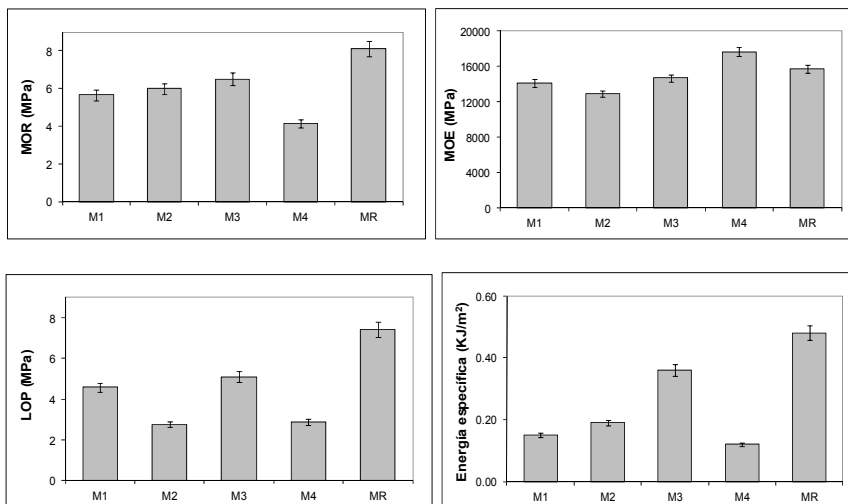


Figura 46. Efecto de la cañamiza y del pino en las propiedades mecánicas de las probetas.

Cabe señalar que las pastas utilizadas en la preparación de la MR estaban refinadas. El refinado de las pastas incrementa la presencia de microfibrillas en la superficie de la fibra, mejorando la interacción entre las fibras y la matriz (Savastano y col. 2000). Por

otro lado, la longitud de las fibras de pino es notablemente mayor que la de las fibras de cañamiza, lo que tiene un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas de las probetas. Los finos actúan como relleno y, en muchos casos, influyen negativamente en el drenaje de las suspensiones (Tonoli y col. 2009).

El módulo elástico de las probetas fabricadas con M4 fue mayor, incluso, que el de de las probetas de referencia (MR).

A pesar de las grandes diferencias observadas en las propiedades mecánicas, las propiedades físicas medidas fueron similares (figura 47). Por lo tanto, estas propiedades físicas no explican el efecto de la utilización de las pastas de paja de cañamiza sobre las propiedades mecánicas del fibrocemento. Estos efectos están relacionados probablemente con la interacción entre las fibras y la matriz.

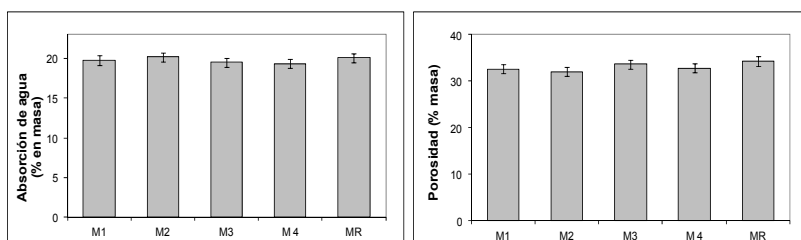


Figura 47. Efecto del empleo de pastas de paja de cañamiza sobre las propiedades físicas de las probetas de fibrocemento.

Uno de los inconvenientes del uso de las fibras de celulosa en la fabricación de fibrocemento es su capacidad para absorber la humedad del medio ambiente. Esto es debido a los grupos hidroxilo que retienen el agua a través de enlaces de hidrógeno. Este hinchamiento y cambio dimensional en las fibras afecta a la durabilidad del producto.

La capacidad de absorción de agua de las probetas preparadas a partir de M3 y M4, fue ligeramente menor que la de las probetas preparadas con M1, M2 y MR. La principal contribución a la capacidad de absorción de agua se atribuye a la hemicelulosa, cuya eliminación a través del proceso organosolv fue mayor que en los procesos semi-químico y Kraft (Golbabaie, 2006).

Los resultados obtenidos con las pastas de cañamiza y las pastas de pino caen dentro los límites de propiedades físicas y mecánicas especificadas por el Decreto N°21341-MEIC.

Aunque se obtuvo una retención de sólidos similar con M1 y M3, las propiedades mecánicas de las probetas obtenidas con M3 fueron notablemente mejores que las de M1. El aumento en el número de microfibrillas y la ligera disminución de la longitud y el peso unitario aumentan el área superficial que está disponible para la interacción entre las fibras y la matriz. Lo que aumenta la eficacia de las fibras como refuerzo de dos formas distintas:

- A nivel de las microfibrillas, la tensión longitudinal en las fibras podría involucrar tensiones de torsión también. Esta tensión de torsión, que inicialmente impide la tensión, podría desaparecer o relajarse como consecuencia de la tensión repetida, mejorando la respuesta final del producto.
- Es probable que se produzca también un reordenamiento y reorientación de las microfibrillas en la celulosa dentro de la matriz, y/o cambios en la fracción cristalina de las fibras, implicando con ello cambios estructurales, y mejorando así las propiedades mecánicas del producto final (*Placet, 2009*).

4.2.2 Efecto del empleo de pastas obtenidas a partir de tallos de maíz en la fabricación y calidad del fibrocemento

La **tabla 2 1** recoge la composición de las mezclas de fibrocemento preparadas con las pastas obtenidas mediante los procesos de cocción semi-químico y organosolv, en las condiciones descritas en la **tabla 5** (*Publicación VI*).

Tabla 21. Composición e índice kappa de las mezclas de fibrocemento con pastas de tallos de maíz (MA-MD) y pastas de pino (MR).

Mezcla	MA	MB	MC	MD	MR
Proceso	Semi-químico		Organosolv		Kraft
Fuente de fibra	PA	PB	PC	PD	PR
Celulosa (%)	5	5	5	5	5
ASTM II cemento (%)	91	91	91	91	91
Microsilice (%)	4	4	4	4	4
Índice kappa (mL/g)	5.2	4.4	4.4	16.8	25.4

4.2.2.1 Caracterización morfología de las pastas

La **tabla 22** . Recoge las principales características morfológicas y el grado de refinado de las pastas de tallos de maíz y las pastas de pino.

Tabla 22. Caracterización morfológica y CSF de las pastas de maíz y pino.

PROCESO	Semi-químico			Organosolv			Kraft
	PA	PB	PC	PD	PE	PF	
PASTAS							
Canadian Standard Freeness (mL)	456±2	476±4	687±8	696±10			192±1
FIBRAS							
Longitud ponderada en longitud (µm)	677±3	777±8	650±4	705±5			1130±7
Anchura media (µm)	22.8±0.1	29.1±0.3	29.4±0.2	30.8±0.5			25.5±0.02
Peso unitario (mg/m)	0.17±0.01	0.19±0.02	0.14±0.01	0.18±0.03			0.19±0.02
Microfibrillas (%)	1.04±0.03	1.18±0.05	1.66±0.02	1.64±0.6			1.63±0.09
Puntas rotas (%)	37.9±0.5	44.5±0.8	47.2±0.9	46.3±0.7			39.3±0.6
FINOS							
Número de finos	17903±895	28278±1414	30081±1504	30574±1529			49192±2460

Para medir el grado de refinado de las pastas se empleó el Canadian Standard Freeness (CSF) de acuerdo con la norma ISO 5267/2.

Las fibras obtenidas mediante el proceso semi-químico, en condiciones de cocción suaves, fueron más largas que las fibras

obtenidas mediante el proceso organosolv. En ambos casos, se observó una disminución de la longitud, la anchura, el peso unitario y el número de finos al aumentar la severidad de las condiciones de cocción. Esto indica que las fibras sufrieron un mayor deterioro o degradación.

Esto concuerda con los valores de anchura media de las fibras que es menor en el caso de PA (condiciones severas), siendo incluso inferior a la de las fibras de pino. La baja anchura de las fibras de PA, podría indicar una degradación química de la celulosa por las condiciones de cocción más severas. Esto podría explicar también el valor obtenido para PR. Esta degradación química parece ser menos importante cuando el proceso de cocción utilizado fue el organosolv, lo que se debe a que la etanolamina no actúa como un reactivo degradante de la lignina y de la hemicelulosa, sino como un disolvente, que es menos agresivo que la NaOH y el Na₂S para la celulosa.

Cuando se utilizó el proceso organosolv, se obtuvo mayor porcentaje de microfibrillas y mayor número de finos en comparación con el proceso semi-químico. El porcentaje de microfibrillas de las pastas organosolv (PC, PD) fue similar al de la pasta de pino. La presencia de microfibrillas es clave para la interacción entre las fibras y la matriz. Además, el alto porcentaje de finos y la baja longitud de las fibras pueden mejorar la dispersión de la celulosa en la matriz, aumentando la homogeneidad de la suspensión, así como mejorar la retención de sólidos en la formación del fibrocemento. Sin embargo, la mayor cantidad de finos puede implicar un menor número de fibras de refuerzo y reducir la resistencia del producto (*Publicación II*).

El refinado de las pastas produce una fibrilación externa de las células, lo que aumenta la flexibilidad y permite la formación de puentes con otras fibras. En el caso de PC y PD la fase de refinado no sería necesaria, porque la cocción con el proceso organosolv, combinado con la desfibrilación en el hidrodigestor, produce un porcentaje de microfibrillas mayor incluso que el de las pastas de pino.

Este alto porcentaje de microfibrillas y puntas rotas probablemente mejore la interacción entre las fibras, y entre ellos y la matriz, formando una red más estable durante la producción de la hoja de fibrocemento. Todo esto induce a pensar que estas pastas (PC y PD) darán mejores propiedades mecánicas al fibrocemento, pero se demostrará en los siguientes apartados que no es así.

La **figura 48** muestra las fotografías de las pastas de tallos de maíz obtenidas por SEM.

Algunas de las fibras en PB están aún unidas entre sí formando estructuras mejores aglomeradas por hemicelulosa y lignina. Por lo tanto, estas fibras no podrán interactuar con la matriz adecuadamente.

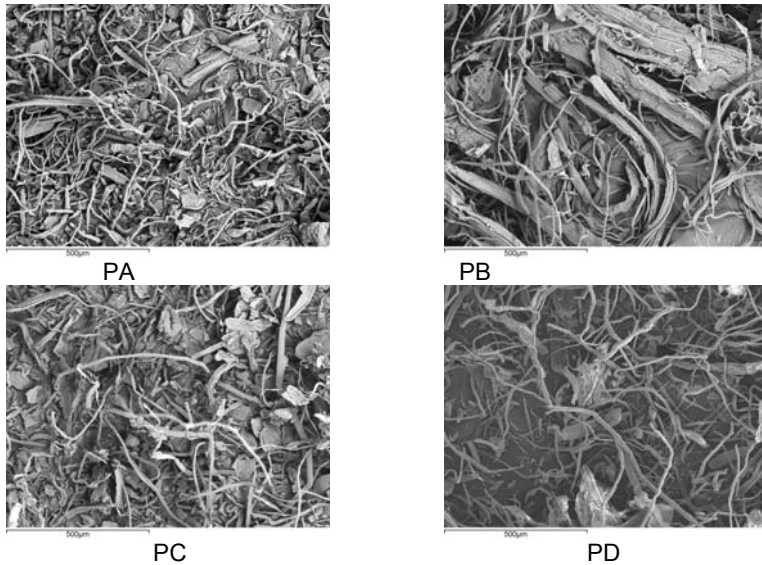


Figura 48. Imágenes obtenidas por SEM de las pastas de tallos de maíz.

4.2.2.2 Floculación de las suspensiones de fibrocemento

La **figura 49** muestra la evolución del tamaño medio de cuerda de las suspensiones de fibrocemento preparadas con las pastas de los tallos de maíz y con pastas de pino.

Tras 900 s después de comenzar el ensayo, la adición de 100 ppm de APAM3 a la suspensión causó un rápido incremento en el tamaño medio de cuerda causado por la agregación de las partículas para formar flóculos de mayor tamaño que alcanzó un valor máximo entre 10-15 s después de la adición de APAM3. Entonces, el valor del tamaño medio de cuerda empezó a disminuir, debido a la erosión y la rotura de los flóculos por las fuerzas hidrodinámicas. La evolución de los flóculos durante esta etapa depende de su estabilidad y resistencia.

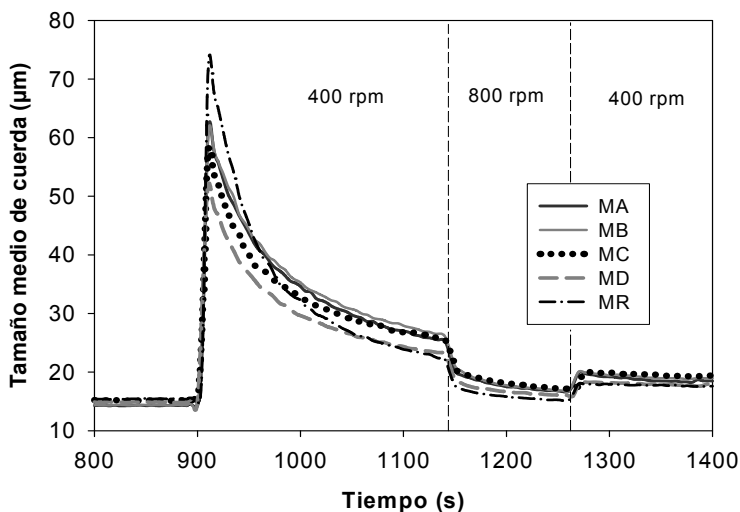


Figura 49. Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación-defloculación-refloculación de las suspensiones de fibrocemento con maíz y pino.

Cuando la agitación aumentó hasta 800 rpm, una parte de los flóculos se rompió, disminuyendo así el tamaño medio de cuerda debido al proceso de defloculación inducido por las fuerzas hidrodinámicas. La capacidad refloculación del sistema se muestra por el incremento en el tamaño medio de cuerda cuando la agitación se redujo de nuevo a 400 rpm.

El mayor tamaño medio de cuerda se alcanzó para la suspensión MR, aunque los flóculos formados por las suspensiones que contenían fibras de maíz fueron más estables que los formados a partir MR (la disminución del tamaño medio de cuerda durante la etapa de evolución fue menor). Los flóculos grandes son más sensibles a las fuerzas hidrodinámicas y, por tanto, se rompieron fácilmente.

La floculación de las suspensiones que contenían pasta de tallos de maíz, y especialmente MC y MD, produjo flóculos de menor tamaño, pero más estables que los flóculos formados a partir de MR.

Esta mayor estabilidad está relacionada con el menor tamaño de flóculo, la mejor dispersión de las fibras cortas en suspensión, y, en el caso de MC y MD, con el alto porcentaje de microfibrillas y número de finos, que aumentan el área superficial favoreciendo la interacción de las pastas con las partículas de cemento para formar flóculos más estables.

4.2.2.3 Retención y drenaje de las suspensiones de fibrocemento

La **figura 50** muestra las curvas de drenaje de las suspensiones de fibrocemento preparadas con las pastas de tallos de maíz y la pasta de pino.

Existen notables diferencias entre las curvas de drenaje de las suspensiones de fibrocemento que contienen pasta de tallos de maíz y la que contiene pasta de pino. Durante la etapa de filtración, todas las curvas de drenaje tienen pendientes similares. No se aprecia la etapa de compresión en la curva de drenaje de MC y el peso final del filtrado fue menor que en los casos de MA, MB y MD. Este peso depende de la retención, porque los sólidos que se eliminan con el agua drenada aumentan el peso del filtrado y no está por lo tanto, directamente relacionado con la humedad de la torta.

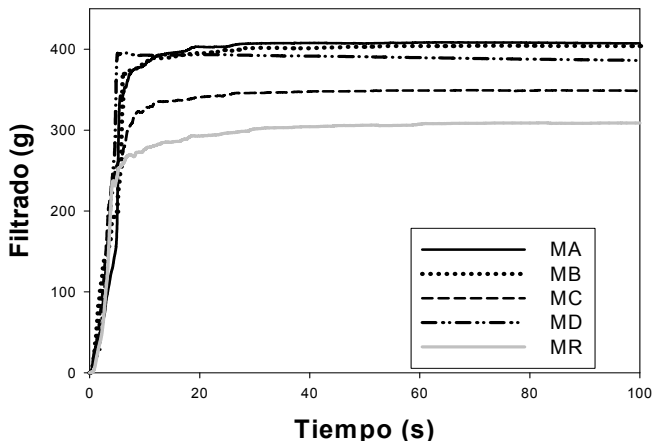


Figura 50. Curvas de drenaje de las suspensiones de fibrocemento con pastas de tallo de maíz y pasta de pino.

La **tabla 23** muestra que la retención de sólidos es muy baja en todas las suspensiones de fibrocemento que contienen pastas de tallos de maíz, en comparación con la suspensión de referencia (MR). El valor de retención más bajo se obtuvo con MD, siendo apreciable la diferencia con respecto a las otras suspensiones. La adición de APAM3 a MD indujo la formación de los flóculos más pequeños (**figura 49**), posiblemente estos flóculos no interaccionasen con las fibras y, por lo tanto, pasaron a través de la malla durante la etapa de filtrado. Como consecuencia, no se formó una torta convencional, sino que las fibras y algunos minerales se quedaron sobre la malla. Esto explica la ausencia de la etapa de compresión de la torta en este caso (**tabla 22**).

Tabla 23. Efecto del empleo de pasta de tallos de maíz sobre la retención de sólidos y la humedad de las tortas.

Suspensiones	Fuente de fibra	Retención (%)	Humedad (%)
MA	PA	38.4 ± 3.6	65.2 ± 0.6
MB	PB	40.1 ± 2.5	60.1 ± 1.3
MC	PC	34.9 ± 1.7	57.8 ± 3.0
MD	PD	16.6 ± 1.5	54.4 ± 1.3
MR	PR	57.3 ± 2.30	57.9 ± 1.20

La humedad de las tortas obtenidas con MA y MB fue mayor que la humedad de la obtenida con MR y esto es debido al alto contenido de celulosa de estas tortas y a la alta higroscopicidad de estas mezclas.

Debido al alto porcentaje de finos y microfibrillas de la pasta PD, la retención de sólidos en el caso de MD debería ser mayor, a causa de una mayor interacción entre las fibras y minerales. Pero la mayoría de las partículas minerales de la suspensión no se retuvieron en la torta. Esto es debido probablemente al alto contenido en lignina de la PD, como muestra su elevado índice kappa (**tabla 21**). La lignina cubre la superficie de celulosa y afecta a su interacción con la APAM3 y con las partículas minerales (*Anatoly y Pereira, 2005*). Esto explica la baja retención obtenida, ya que los flóculos formados en MD estarían constituidos de partículas minerales por lo que no se retienen, teniendo en cuenta que la luz de malla es de 1000 μm (18 mesh).

Las fibras deben interactuar con las partículas minerales en la suspensión de fibrocemento, para hacer posible la fabricación de una lámina con las propiedades requeridas, por lo que la pasta PD no puede emplearse en la fabricación de fibrocemento.

4.2.2.4 Propiedades mecánicas y físicas de las probetas

La **figura 51** muestra las curvas de tensión-deformación de las probetas a los 28 días. Las probetas preparadas a partir de MR presentaron los valores más altos de carga de rotura y deformación alcanzada en el punto de rotura (*Roma y col. 2008*).

Entre las probetas preparadas a partir de las pastas de tallos de maíz, las correspondientes a MB presentaron el valor más alto de carga de rotura. Las probetas preparadas con MC fueron las más rígidas, como muestra su bajo valor de deformación en el punto de rotura y la menor área bajo la curva.

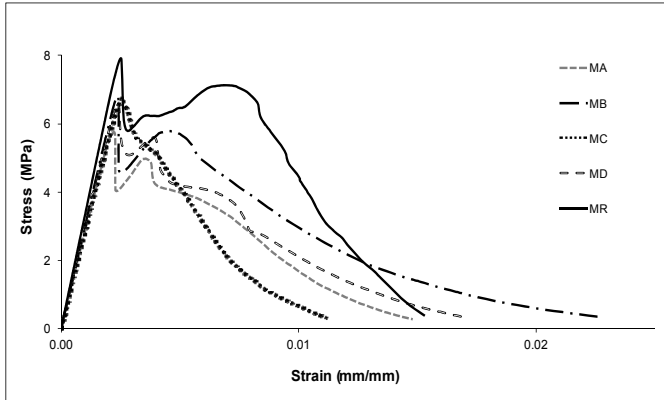


Figura 51. Curvas de tensión-deformación de las probetas reforzadas con pastas de tallo de maíz y con pastas de pino

El área bajo la curva fue máxima para MR, seguida de MB. Esto indica que las probetas preparadas a partir de MB, podrían ser las que mejores propiedades mecánicas tuviesen, de entre todas las probetas de fibrocemento elaboradas con pasta de tallos de maíz.

La **figura 52** muestra los valores de: *MOR*, *LOP*, *MOE* y *EE* de las probetas de fibrocemento preparadas con las pasta de tallos de maíz y con la pasta de pino.

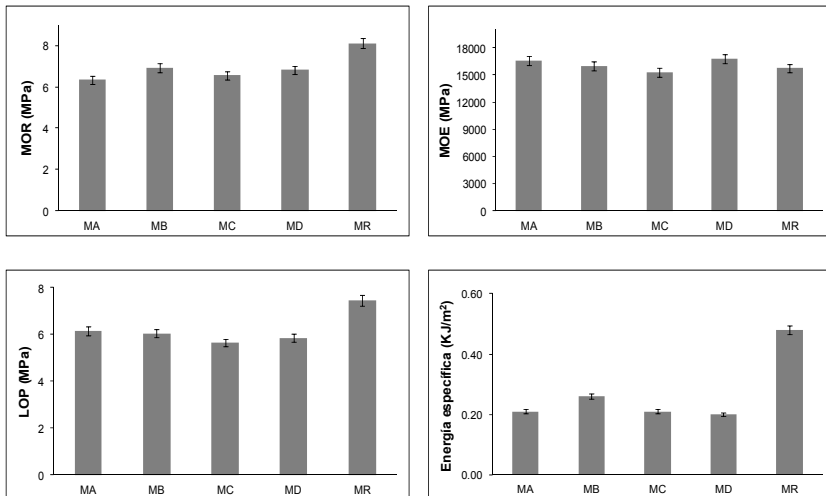


Figura 52. Efecto del empleo de pastas de tallo de maíz sobre las propiedades mecánicas del fibrocemento.

Entre las mezclas preparadas con pastas de tallos de maíz, MB es la que mayores valores del módulo de rotura y de la energía específica aporta al fibrocemento, aunque estos valores fueron inferiores a los obtenidos con MR. Vale la pena destacar que las

fibras utilizadas en MR fueron fibras refinadas y de mayor calidad que las fibras de tallos de maíz.

El refinado de las pastas incrementa la presencia de microfibrillas, lo que mejora la interacción entre las fibras y la matriz. Además, las fibras de pino son notablemente más largas que las fibras obtenidas a partir las pastas de tallos de maíz y esto mejora su eficacia como fibras de refuerzo.

Los menores valores de *MOR* obtenidos con MA y MC podrían estar relacionados con las severas condiciones de cocción de PA y PC (**tabla 5**), que aumentan la degradación de la celulosa, lo que se refleja en los bajos valores de longitud, anchura y peso unitario de las fibras (**tabla 22**). Esto reduce la capacidad de refuerzo de las fibras contenidas en PA y PC.

La **figura 52** muestra que el módulo elástico de las probetas preparadas con las pastas de tallo de maíz fue similar al de las probetas de referencia (MR); esta figura también muestra que los valores de *LOP* de las probetas que contenían las pastas de tallo de maíz fueron similares, pero menores que los obtenidos para las probetas de referencia MR.

La **figura 53** muestra las propiedades físicas de las probetas: absorción de agua, densidad y porosidad. Las densidades de las probetas preparadas con las pastas de tallo de maíz mediante el proceso semi-químico, presentaron valores similares a los medidos con las probetas preparadas con MR.

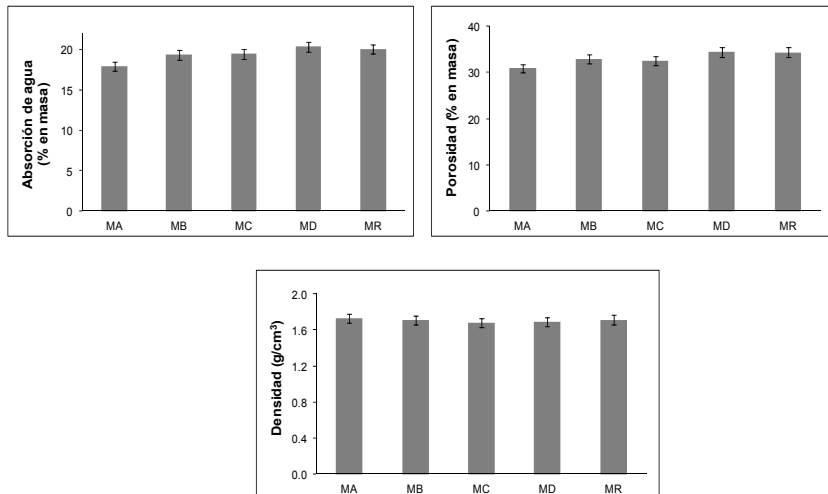


Figura 53. Efecto del maíz y pino en las propiedades físicas de las probetas.

Las probetas hechas con la suspensión MA, presentaron la menor capacidad de absorción de agua y la menor porosidad. Este efecto está relacionado con el bajo valor de la anchura media de las fibras de PA (**tabla 22**), que es notablemente inferior a la de las otras pastas de tallos de maíz, lo que indica que el lumen de las fibras se podría haber colapsado durante la fabricación de la pasta PA y el proceso de desfibrado, reduciendo la capacidad de absorción de agua.

Uno de los inconvenientes de la utilización de las fibras de celulosa en fibrocemento es su capacidad para absorber la humedad del medio ambiente a través de enlaces de hidrógeno. Desde este punto de vista, la baja capacidad de absorción de agua de las fibras de tallo de maíz podría ser una ventaja.

La mayor longitud y el elevado porcentaje de microfibrillas de las fibras de pino aumentaron la ductilidad del fibrocemento como muestran los altos valores de la energía específica y del *MOR*. El empleo de la pasta de tallos de maíz como fuente de celulosa no tuvo un efecto significativo sobre la elasticidad del material, sino que redujo la tensión requerida para provocar su deformación permanente.

La pasta PB es la pasta de tallos de maíz más adecuada para la fabricación de fibrocemento, ya que permite obtener una mayor retención de sólidos asociados a la mayor estabilidad de los flóculos. Además, los productos obtenidos tendrían los mayores valores de *MOR*. Esto puede ser debido a la morfología de la fibra, que tiene mayor longitud y peso unitario que las demás. Además, el proceso de cocción en condiciones suaves ahorra tiempo, energía y reactivo (NaOH).

Los resultados obtenidos confirman el alto potencial del tallo de maíz como fuente de fibras para la fabricación del fibrocemento, cuando se emplea un proceso de cocción a la NaOH y en condiciones suaves.

5. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los objetivos planteados para esta investigación y los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El empleo de sepiolita en las formulaciones de fibrocemento incrementa el tamaño, la estabilidad y la resistencia a las fuerzas hidrodinámicas de los flóculos inducidos por las poliacrilamidas aniónicas estudiadas. Esto aumenta la retención de las partículas minerales durante la formación de la lámina de fibrocemento, lo que reduce la acumulación de sólidos en el sistema causada por la reutilización del agua de proceso, y permite un mejor aprovechamiento de las materias primas y aditivos. La dosis óptima de sepiolita, desde el punto de vista de las propiedades de los flóculos, es de 1.25% sobre peso seco.
- El empleo de floculantes, APAM3 en este caso, es esencial para alcanzar una retención de sólidos suficiente durante la formación de la torta de fibrocemento sobre el cilindro tamiz, especialmente en la producción de fibrocemento mediante la tecnología de curado al aire. Sin embargo, la velocidad de drenaje disminuye considerablemente con el empleo del floculante, lo que limita la productividad del proceso. La adición de un 1.25% de sepiolita a la mezcla de fibrocemento disminuye el efecto de la poliacrilamida sobre la velocidad de drenaje, aumentando la productividad del proceso. Sin embargo, en el caso de la producción de fibrocemento mediante la tecnología de curado en autoclave, la adición de sepiolita aumenta la retención de sólidos, pero ralentiza ligeramente el drenaje.
- Hay al menos dos mecanismos que explican el efecto de la sepiolita sobre la floculación de fibrocemento inducida por APAM3:
 1. La competencia con las fibras y el metacaolín por la adsorción de la APAM3, que reduce la cantidad de cadenas de APAM3 que pierden su capacidad para formar puentes entre las partículas.
 2. La interacción con la APAM3 y con las partículas minerales que mejora la estabilidad de los flóculos formados.

- La sepiolita modifica la humedad de la torta de fibrocemento, y esto podría mejorar la adherencia interlaminar en el proceso. Sin embargo, la presencia de metacaolín interfiere con este efecto.
- Si bien el empleo de cualquiera de las dos sepiolitas estudiadas resulta beneficioso para el proceso Hatschek de fabricación de fibrocemento, la selección de la sepiolita usada como agente reológico es clave para la calidad del producto final. El empleo de la sepiolita A con una densidad de carga aniónica superficial moderada-baja aumenta el módulo de rotura, el límite de proporcionalidad y la energía específica del fibrocemento. Sin embargo, la utilización de la sepiolita B produce el efecto contrario, y esto es debido a la elevada densidad de carga aniónica de esta, que afecta a la capacidad de dispersión de dicha sepiolita disminuyendo su eficacia como agente reológico.
- Los resultados obtenidos en la investigación llevada a cabo con pastas procedentes de residuos agrarios durante la realización de esta tesis han demostrado la viabilidad del empleo, en la fabricación de productos de fibrocemento para tejados, de residuos agrícolas, como la paja de cañamiza (*Cannabis Sativa L.*) y el tallo de maíz (*Zea Mays L.*), como fuentes de fibras de celulosa, a través de su cocción previa mediante nuevos procesos de cocción que permiten la recuperación de la lignina y la hemicelulosa para su aprovechamiento posterior. Esto supone un paso más hacia el aprovechamiento de estos residuos en las biorefinerías de celulosa.
- Entre las opciones estudiadas para la fabricación de las pastas de paja de cañamiza destinadas a la producción de fibrocemento, el proceso organosolv con una concentración de etanolamina del 60%, una temperatura de 180 °C y durante un tiempo de 90 minutos, fue el proceso de cocción óptimo, desde el punto de vista de su utilidad como fuente de fibras en la fabricación de fibrocemento y de las propiedades mecánicas del producto final. Esta cocción da lugar a pastas con fibras más cortas, con menor peso unitario, menor porcentaje de finos, pero con un mayor porcentaje de microfibrillas. Con estas pastas se obtuvo una mayor retención de sólidos, con menor humedad de la torta y las mejores propiedades mecánicas de las probetas de fibrocemento, aunque éstas fueron ligeramente inferiores a las obtenidas con pasta kraft de pino.

- En el caso de las pastas de tallo de maíz, los mejores resultados se obtuvieron utilizando la cocción con NaOH-antraquinona, con una concentración del 10% de NaOH, a una temperatura de 140 °C y durante un tiempo de 30 minutos. Sin embargo, las propiedades mecánicas del fibrocemento obtenido fueron peores que las del fibrocemento preparado con pasta de paja de cañamiza.
- Los ensayos mecánicos y físicos, confirmaron la viabilidad de la utilización del tallo de maíz y la paja de cañamiza, como fuentes de fibras de refuerzo para la producción de placas de fibrocemento, capaces de satisfacer los requisitos mínimos exigidos para su aplicación como tejados, siempre y cuando, las condiciones de cocción sean las adecuadas. Sin embargo, para alcanzar las mismas propiedades mecánicas que cuando el producto se fabrica con pastas de pino, sería necesaria la combinación de pastas de maíz/cañamiza, con pino o fibras sintéticas.

6. RECOMENDACIONES

Esta tesis doctoral recomienda para futuras investigaciones seguir dos líneas de actuación:

- a) Una optimización más completa del proceso de fabricación y acondicionamiento de la pasta que tenga en cuenta, por ejemplo, el refinado de las pastas. Esta optimización estaría orientada a la obtención de un producto con las mejores propiedades mecánicas.
- b) El estudio de la combinación de pasta de residuos agrícolas con pasta kraft de pino como fuentes de fibras en la fabricación de fibrocemento, con el fin de optimizar las propiedades mecánicas del producto minimizando los costes asociados al consumo de materias primas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Agopyan, V., Savastano Jr., H., John, V.M., Cincotto, M.A. Developments on vegetable fibre-cement based materials in Sao Paulo, Brazil: an overview. *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 527-536.
- Ahankari, S.S., Mohanty, A.K., Misra, M. Mechanical behaviour of agro-residue reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), (PHBV) green composites: comparison with traditional polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 653–657.
- Álvarez, A., Palygorskite-Sepiolite. *Ocurrencis Genesis and Uses*. En: A. Singer y E. Galán (Eds). Elsevier (1984).
- Anatoly, A.S., Pereira, H. Kinetics of organosolv delignification of fibre crop *Arundo donax* L. *Ind. Crops Prod.* 21 (2005) 203–210.
- Angelini, L.G., Lazzeri, A., Levita, G., Fontanelli, D., Bozzi, C. Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. *Ind. Crops Prod.* 11 (2000) 145–161.
- Ashori, A., Nourbakhsh, A. Bio-based composites from waste agricultural residues. *Waste Manage.* 30 (2010) 680–684.
- American Society for testing and materials, ASTM C204-11. Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus, West Conshohocken, USA (2011).
- American Society for testing and materials, ASTM C948-81. Standard Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete, West Conshohocken, USA (1981).
- Bai, T., Bai, Y. inventor: Bai Tongsheng assignee. Cement polyphenyl thermal insulation composite material. Patent CN 1556056 (2004).
- Barbera, L., Pelach, M.A., Perez, I., Puig, J., Mutje, P. Upgrading of hemp core for papermaking purposes by means of organosolv process. *Ind. Crops Prod.* 34 (2011) 865–872.

- Bartl, A., Mihalyi, B., Marini, I. Applications of renewable fibrous materials. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 18(1) (2004) 21–28.
- Bartl, A., Pico, D. Characterization of short fibers. *Chem. Eng. Trans.* 17 (2009) 741–746.
- Barret, P., Glennon, B. Characterizing the metaestable zone width and solubility curve using Lasentec “FBRM” and “PVM”. *Chem. Eng. Res. Des.* 80 (2002) 799-805.
- Beaudoin, J.J. Handbook of fiber–reinforced concrete principles, properties, developments and applications. New Jersey: Noyes Publications (1990).
- Bentur, A., Mindess, S. Fibre Reinforced Cementitious Composites. Elsevier, London, UK, (1990).
- Bezerra, E.M., Joaquim, A.P., Savastano, Jr. H., John, V.M., Agopyan, V. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 555–563.
- Blanco, A., Negro, C., Hooimeijer, A., Tijero, J. Polymer Optimization in Paper Mills by means of Particle Size Analyser: an Alternative to Zeta Potential Measurements. *Appita J.* 49(2) (1996) 113-116.
- Blanco, A., Negro, C., Tijero, J. Modelling drainage in the wire section of a Fourdrinier machine. PIRA International, Leatherhead, UK, (1997).
- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., Tijero, J. Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *Can. J. Chem. Eng.* 80 (2002a) 734–740.
- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., Monte, M.C., Tijero, J. Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation. *Tappi J.* 1(10) (2002b) 14-20.
- Blanco, A., Negro, C., Tijero, J. Developments of Flocculation in papermaking. PIRA International, Leatherhead, UK (2002c).
- Bohnemann, K., Dietz, T. Process options for the production of fibers-cement sheets From Inorganic-Bonded. *Wood Fiber Compos. Mat.* 6 (1998) 239-247.
- Brown, S. Physical properties of asbestos-cement roof sheeting after long-term exposure. *J. Occup. Health Safety-AustNZ.* 14(2) (1998) 129-134.

- Castells R., Álvarez A. Perfeccionamientos introducidos en el proceso de fabricación de artículos conformados a base de cemento reforzado de fibras. Patente ES 2 002 268 (1988).
- Carver, G.W. Auto body made of plastics resists denting under hard blows. *Pop. Mech. Mag.* 76(6) (1941).
- Chatterji, S. On the properties of freshly made Portland cement paste. Part 2. Sedimentation and strength of flocculation. *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 615-620.
- Chow, P. Dry formed composite board from select agricultural residues. World Consultation on Wood Based Panels. Food and Agriculture Organization of the United Nations. New Delhi, India (1974).
- Cooke, T. Formation of films on Hatschekmachines. The 8th Conference on Inorganic-Bonded Wood and Fiber Composite Materials. SunValley, Idaho, USA, 8 Sep 23–25 (2002).
- Coutts, R.S.P. Wood fiber reinforced cement composites. In: Swamy RN, editor. *Natural fiber reinforced cement and concrete*, Glasgow: Blackie. (1988) 1–62.
- Dalmay, P., Smith, A., Chotard, T., Sahay-Turner, P., Gloaguen, V., Krausz, P. Properties of cellulosic fibre reinforced plaster: influence of hemp or flax fibres on the properties of set gypsum. *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 793–803.
- Daniel, J.I. et al., State-of-art-report on fibre reinforced concrete. Reported by ACI Committee 544, Report ACI 544.1R-96, (1996).
- Decreto No. 21341-MEIC. Laminas planas de fibrocemento. Especificaciones. NCR 193:1992. *La Gaceta N°127* (1992).
- De Clercq, B., Lant, P.A., Vanrolleghem, P.A. Focused beam reflectance technique for in situ particle sizing in wastewater treatment settling tanks. *J. Chem. Tech. Biotech.* 79 (2004) 610-618.
- Farrel, R.J., Tsai, Y.C. Nonlinear controller for batch crystallization: development and experimental demonstration. *AIChE J.* 41(10) (1995) 2318-2321.
- Ferrara, L., Park, Y.D. and Shah, S.P., A method for mix-design of fiber-reinforced self-compacting concrete. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 957–971.
- Filho, R.D.T. Ghavami, K. England, G.L. Scrivener, K. Development of vegetable fiber–mortar composites of

- improved durability. *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 185–196.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT. Available in: [http: < //faostat.fao.org/>](http://faostat.fao.org/). Date of consultation 26 March 2012 (Update 23 Feb 2012).
- Fuente E., Jarabo R., Moral A., Blanco A., Izquierdo L., Negro C. Effect of sepiolite on retention and drainage of suspensions of fiber-reinforced cement. *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2117–2123. **(Publicación II)**
- Golbabaie, M. Applications of Biocomposites in Building Industry. Department of Plant Agriculture, University of Guelph (2006).
- Guan, H., Liu, S., Duan, Y., Cheng, J. Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials. *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 468–474.
- Gess, J.M. Retention of fines and fillers during papermaking. Atlanta: Tappi Press (1998).
- Guimarães, J.L., Frollini, E., da Silva, C.G., Wypych, F., Satyanarayana, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Ind. Crops Prod.* 30 (2009) 407–415.
- Hannant, D.J. Fibre Reinforcement in the Cement and Concrete Industry. *Mat. Sci. Technol.* 11 (1995) 853-861.
- Hayo, M.G., Van der Werf. Life cycle analysis of field production of fibre hemp, the effect of production practices on environmental impacts. *Euphytica* (2004) 13–23.
- He, C., Makovicky, E., Osbaeck, B. Thermal treatment pozzolanic activity of sepiolite. *Appl. Clay Sci.* 10 (1996) 337-349.
- Hirai, T., Mizoguchi, K., Murakami, K. Vinylon-fiber-reinforced cement sheet products. *Semento Konkurito Ronbunshu.* 47 (1993) 630–635.
- Hokanson, J.V., Reed, B.W. Apparatus and Methods for Particle Analysis; US-5 426 501 (1995).
- Hubbe, M.A. Flocculation and redispersion of cellulosic fiber suspensions: a review of effects of hydrodynamic shear and polyelectrolytes. *BioResourc.* 2(2) (2007) 296–331.
- Hukkanen, E.J., Braatz, R.D. Measurement of particle size distribution in suspension polymerization using in situ laser backscattering. *Sens. Acts. B.* 96 (2003) 451-459.

- Iirai, H.T., Mizoguch, K., Murakami, K. Vinylon-fiber-reinforced cement sheet products. *Semento Konkurito Ronbunshu*. 47 (1993) 630–635.
- Ismail, M.A. Compressive and Tensile Strength of Natural Fibre-reinforced Cement base Composites. *Al-Rafidain Eng. J.* 15(2) (2007) 42-51.
- ISO 5267-2. Pulps -- Determination of drainability -- Part 2: "Canadian Standard" freeness method (2001).
- Jarabo, R., Fuente, E., Moral, A., Blanco, A., Izquierdo, L., Negro, C. Effect of sepiolite on the flocculation of suspensions of fibre-reinforced cement. *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1524–1530. **(Publicación I)**
- Jarabo, R., Monte, M.C., Blanco, A., Negro, C., Tijero, J. Characterisation of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production. *Ind. Crops Prod.* 36 (2012) 14–21. **(Publicación IV)**
- Jarabo, R., Fuente, E., Monte, M.C., Savastano Jr., H., Mutje, P., Negro, C. Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties. *Ind. Crops Prod.* 39 (2012), 89– 96. **(Publicación V)**
- Jarabo, R., Monte, M.C., Fuente, E., Santos, S.F., Negro, C.. “Corn stalk from agricultural residue used in fiber-cement production”. *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 832-839. **(Publicación VI)**
- Jingyao, C., Chung, D.D.L. Carbon fiber reinforced cement mortar improved by using acrylic dispersion as an admixture. *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1633–1637.
- Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S. Are natural fibres composites environmentally superior to glass fibres reinforced composites. *Compos. Part A.* 35 (2004) 371–376.
- Juárez, C., Durán, A., Valdez, P., Fajardo, G. Performance of “Agave lecheguilla” natural fiber in portland cement composites exposed to severe environment conditions. *Build. Environ.* 42 (2007) 1151–1157
- Kavas, T., Sabah, E., Çelik, M.S. Structural properties of sepiolite-reinforced cement composites. *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2135-2139.

- Kang, H.J., Song, M.S., Kim, Y.S. Effects of sepiolite on the properties of Portland cement mortar. *J. Korean. Ceram. Soc.* 45 (2008) 443–52.
- Kerekes, R.J., Schell, C.J. Characterization of fiber flocculation regimes by a crowding factor. *J. Pulp paper Sci.* 18(1) (1992) 32–38.
- Kim, P.J., Wu, H.C., Lin, Z., Li, V.C., Lhoneux, B., Akers, S.A.S. Micromechanics-based durability study of cellulose cement in flexure. *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 201–208.
- Kim, D.J., Naaman, A.E., El-Tawil, S. Comparative flexural behavior of four fiber reinforced cementitious composites. *Cem. Concr. Compos.* 30 (2008) 917–928.
- Kvale, S., Haugseter, B., Asbjornsen, O.A., Omtveit, T. On-line Optimisation of a Particle Production Process. *Comput. Chem. Eng.* 25 (2001) 465–471.
- Laukaitis, A., Keriene, J., Mikulskis, D., Sinica, M., Sezemanas, G. Influence of fibrous additives on properties of aerated autoclaved concrete forming mixtures and strength characteristics of products. *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 3034–3042.
- Li, Z., Wang, L., Wang, X. Compressive and flexural properties of hemp fiber reinforced concrete. *Fibers Polym.* 5(3) (2004a) 187–197.
- Li, G., Yu, Y., Li, J., Li, C., Wang, Y. Research on adaptability between crop-stalk fibers and cement. *Cem. Concr. Res.* 34 (2004b) 1081–1085.
- Li, Z., Wang, X., Wang, L. Properties of hemp reinforced concrete composites. *Compos. Part A.* 37 (2006) 497–505.
- Li, Y., Pickering, K.L., Farrell, R.L. Analysis of green hemp fibre reinforced composites using bag retting and white rot fungal treatments. *Ind. Crops Prod.* 29 (2009) 420–426.
- Lu, C.F., Spielman, L.A. Kinetics of floc breakage and aggregation in agitated liquid suspensions. *J. Colloid. Interface Sci.* 103 (1985) 95–105.
- Lu, R.C., Je Z., Zhan L., Wang J., Jin Z. The use of sepiolite as a humidity-controlling material. *Yanshi Kuangwusue Zazh.* 24(4) (2005) 329–332.

- Marikunte, S., Aldea, C., Shah, S.P. Durability of glass fiber reinforced cement composites: effect of silica fume and metakaolin. *Adv. Cem. Based Mater.* 5 (1997) 100–108.
- Martínez-Ramírez, S., Puertas, F., Blanco-Varela, M.T. Stability as a Spanish sepiolite in natural and basic media. *Adv. Mat. Res. (Zug,Switzerland)* 1-2, (Physical chemistry of solid state materials) (1994) 587-592.
- Martínez-Ramírez, S., Puertas, F., Blanco, M.T. Carbonation process and properties of a new lime mortar with added sepiolite. *Cem. Concr. Res.* 21(1) (1994) 39-50.
- Michaels, L., Chissick, S.S. *Asbestos, Properties, Applications and Hazards*. Ed. Wiley, 1-2, New York. (1979) 67-114.
- Miller, D.P., Moslemi, A.A. Word cement composites. Effect of model compounds on hydration characteristics and tensile-strength. *Fiber Sci.* 23(4) (1991) 472-482.
- Moral, A., Monte, M.C., Cabeza, E., Blanco, A. Morphological characterization of pulps to control paper properties. *Cell. Chem. Technol.* 44(10) (2010) 473–480.
- Muoneke, C.O., Ogwuche, M.A.O., Kalu, B.A. Effect of maize planting density on the performance of maize/soybean intercropping system in a guinea savannah agroecosystem. *Afr. J. Agric. Res.* 2(12) (2007) 667-677.
- Mutjé, P., Lopez, A., Vallejos, M.E., Lopez, J.P., Vilaseca, F. Full exploitation of *Cannabis sativa* as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Compos. Part A.* 38 (2007) 369–377.
- Mutjé, P., Méndez, J.A., Vilaseca, F., López, J.P., Flández, J., Barberà, L., Pérez, I., Pèlach, M.A. residuos de tallo de maíz como refuerzo de polipropileno. I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos Castellón, (2008) 23-24 de julio.
- Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P. Hemp fibres reinforced cashew nut shell liquid composites. *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1297–1305.
- Nazerian, M. Gozali, E. Ghalehno, M.D. The Influence of Wood Extractives and Additives on the Hydration Kinetics of Cement Paste and Cement-bonded Particleboard. *J. Appl. Sci.* 11(12) (2011) 2186-92.

- Negro, C., Blanco, A., Saarimaa, V., Tijero, J. Optimization of pitch removal by dissolved air flotation in a Eucalyptus kraft mill. *Sep. Sci. Technol.* 40(5) (2005) 1129-1143.
- Negro, C., Blanco, A., Fuente, E., Sánchez, L.M., Tijero J. Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fibre cement composites by the Hatschek process. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005a) 2095–2103.
- Negro, C., Sánchez, L.M., Fuente, E., Blanco, A. Effects of flocculants and sizing agents on bending strength of fiber cement composites. *Cem. Concr. Res.* 35(11) (2005b) 2104-2109.
- Negro, C., Alonso, A., Blanco, A., Tijero, J. Breaking load and bending strength prediction in manufacture of fibre cement composites using artificial neural networks and flocculation sensor. *Compos Part A. Appl. Sci. Manuf.* 36 (2005c) 1617–26.
- Negro, C., Alonso, A., Blanco, A., Tijero, J. Optimization of the fiber cement composite process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006a) 197-205.
- Negro, C., Blanco, A., San Pío, I., Tijero, J. Methodology for flocculant selection in fibre–cement manufacture. *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006b) 90–96.
- Negro, C., Sánchez, L.M., Fuente, E., Blanco, A. Tijero, J. Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspension. *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006c) 2522–2532.
- Negro, C., Blanco, A., San Pío, I., Tijero, J. In-line flocculation monitoring in a Hatschek machine for fiber–cement manufacture. *Compos. Part A.* 38 (2007) 26–33.
- Nita, C., John, V.M., Cleber, D.M.R., Savastano, Jr. H., Takeashi, M.S. Effect of metacaolín on the performance of PVA and cellulose fibers reinforced cement. In: Moslemi AA, editor. *Proceedings of the 9th international inorganic-bonded composite materials conference; October 11–13th; Moscow, Idaho, United States: University of Idaho.* 1–48 (2004).
- Norma Chilena. Fibrocemento – Planchas – Parte 1: Planchas planas – Requisitos. NCh186/1-2003 (2006).
- Oksanen, T., Pere J., Paavilainen L., Buchert J., Viikari, L. Treatment of recycled kraft pulps with *Trichoderma reesei*

- hemicellulases and cellulases. *J. Biotechnol.* 78 (2000) 39–48.
- Ouajai, S., Shanks, R.A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polym. Degrad. Stab.* 89 (2005) 327–335.
- Pan, X., Kadla, J.F., Ehara, K., Gilkes, N., Saddler, J.N. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 5806–5813.
- Pappua, A., Saxena, M., Asolekar, S.R. Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials. *Build. Environ.* 42 (2007) 2311–2320.
- Pérez, R., Álvarez, A. Process for manufacture of fibre reinforced concrete articles. *Patente Europea ES 2 002 268* (1988).
- Pico, D., Bartl, A. Image analysis for simultaneous determination of spherical and fibrous particles. *Chem. Eng. Trans.* 24 (2011) 619–624.
- Placet, V. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. *Compos. Part A.* 40 (2009) 1111–1118.
- Preikschat, F.K., Preikschat, E. Apparatus and Method for Particle Analysis; US-4 871 (1989) 251.
- Purnell, P., Shor, N.R., Pag, C.L., Majumda, A.J. Microstructural observations in new matrix glass fibre reinforced cement. *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1747–1753.
- Qi-sheng, W., Xi-bing, L., Guo-yan, Z., Peng, S., Jin-rui, Y. Experiment on mechanical properties of steel fiber reinforced concrete and application in deep underground engineering. *J. China Univ. Min. Technol.* 18 (2008) 0064–0066.
- Rabi, J.A., Santos, S.F., Tonoli, G.H.D., Savastano, H.J. Agricultural wastes as building materials: properties, performance and applications. In: Cornejo, D.N., Haro, J.L. (Eds.), *Building Materials: Properties, Performance and Applications*. Nova Publishers, Inc., New York, 299–342 (2009).

- Restrepo, J.C., Restrepo, O., Tobon, J.I. Effect of the addition of metakaolín in Portland cement. *Dyna*. 73(150) 131-141. Medellin, ISSN 0012-7353. Noviembre (2006).
- Rice, E., Vondran, G., Kunbargi, H. Bonding of Fibrillated Polypropylene Fibers to Cementitious Materials. *Mat. Res. Soc. Proc.* 114 (1988) 145-152.
- Roma, L.C., Jr., Martello, L.S., Savastano Jr., H. Evaluation of mechanical, physical and thermal performance of cement-based tiles reinforced with vegetable fibers. *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 668–674.
- San Pío, I. Metodología para la optimización de la floculación en la fabricación de fibrocemento sin amianto. Tesis Doctoral, Dpto. Ingeniería Química, Universidad Complutense Madrid (2003).
- Sandí, G., Winans, S., Seifert, S., Carrado, K.A. In situ SAXS Studies of the Structural Changes of Sepiolite Clay and Sepiolite-Carbon Composites with Temperature. *Chem. Mater.* 14 (2002), 739-742.
- Santaren, J., Álvarez, A., Guillén, D. Perfeccionamientos introducidos en los procesos de fabricación de productos reforzados con fibras conteniendo mica. Patente ES 2 019 559 (1991).
- Savastano, Jr.H., Warden, P.G., Coutts, R.S.P. Brazilian waste Fibers as reinforcement for cement-based composites. *Cem. Concr. Compos.* 22 (2000) 379-384.
- Savastano, Jr.H., Santos, S.F., Radonjic, M., Soboyejo, W.O. Fracture and fatigue of natural fiber-reinforced cementitious composites. *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 232–243.
- Sedan, D., Pagnoux, C., Smith, A., Chotard, T. Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 183–192.
- Segetin, M., Jayaraman, K., Xu, X. Harakeke reinforcement of soil-cement building materials: Manufacturability and properties. *Build. Environ.* 42 (2007) 3066–3079.
- Selomulya, C., Amal, R., Bushell, G., Waite, T.D. Understanding the role of restructuring in flocculation: the application of a population balance model. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 327–38.

- Silva, F.A., Filho, R.D.T., Filho, J.A.M., Fairbairn, E.M.R. Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites. *Constr. Build. Mat.* 24 (2010) 777–785.
- Song, P.S., Hwang, S. Mechanical properties of high-strength steel fiberreinforced concrete. *Constr. Build. Mater.* 18 (2004) 669–673.
- Song, P.S., Hwang, S., Sheu, B.C. Strength properties of nylon- and polypropylene-fiber-reinforced concretes. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1546–1550.
- Soroushian, P., Aouadi F., Chowdhury, H., Nossoni, A., Sarwar, G. Cement-bonded straw board subjected to accelerated processing. *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 797-802.
- Spiegel, M.R. *Estadística*. Mc Graw Hill, ISBN 84-7615-562X (1993).
- Swamy, R.N. Vegetable fibre reinforced cement composites – a false dream or a potential reality. In: Sobral, H.S. (Ed.), *Proceedings, 2nd International Symposium on Vegetable Plants and their Fibres as Building Materials*. Rilem Proceedings 7. Chapman and Hall, London. (1990) 3–8.
- Tadas, P., Dainius, M., Edvinas, K., Linas, K., Maksim, K., Axel Z. Comparative characterization of particle emissions from asbestos and non-asbestos cement roof slates. *Build. Environ.* 46 (2011) 2295-2302.
- Teng, T.L., Chu, Y.A., Chang, F.A., Shen, B.C., Cheng, D.S. Development and validation of numerical model of steel fiber reinforced concrete for high-velocity impact. *Comput. Mater. Sci.* 42 (2008) 90–99.
- Tolera, A., Sundstølc, F. Morphological fractions of maizestover harvested at different stages of grain maturity and nutritive value of different fractions of the stover. *Anim. Feed Sci. Technol.* 81(1-2) (1999) 1–16.
- Tonoli, G.H.D., Fuente, E., Monte, C., Savastano Jr., H., Rocco Lahr, F.A., Blanco, A. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre–cement suspensions. *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1017–1022.
- Tonoli, G.H.D., Santos, S.F., Joaquim, A.P., Savastano, J.H. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 193–201.

- Troëdec, M., Peyratout, C.S., Smith, A., Chotard, T. Influence of various chemical treatments on the interactions between hemp fibres and a lime matrix. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1861–1868.
- Troëdec, M., Rachini, A., Peyratout, C., Rossignol, S., Max, E., Kaftan, O., Fery, A., Smith, A. Influence of chemical treatments on adhesion properties of hemp fibres. *J. Colloid. Interface Sci.* 356 (2011) 303–310.
- Uchiyama, H., Ito, M., Nakada, H., Nakajima, W., Katsumura, K. inventor, Ube Board KK assignee. Manufacturing method of fiber-reinforced cement molding having excellent formability and productivity. *Jpn Patent JP 2005247586*; 15 September (2005).
- UNE 80122:1991. Métodos de Ensayo de Cementos. Determinación de la finura (1991).
- Vaickelionis, G., Vaickelioniene, R. Cement hydration in the presence of wood extractives and pozzolan mineral additives. *Ceram. Silik.* 50(2) (2006) 115-122.
- Vidal, T., Colom, J.F., Gutiérrez, J., López, D., Torres, A.L. Modifications of fibre and paper properties in secondary fibres by cellulases and hemicellulases. In: 27th EUCEPA Conference. Crossing the Millennium Frontier Emerging Technical and Scientific Challenges, Grenoble, October 11–14, 195–198 (1999).
- Wang, C., Li, K.Z., Li, H.J., Jiao, G.S., Lu, J., Hou, D.S. Effect of carbon fiber dispersion on the mechanical properties of carbon fiber-reinforced cement-based composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 487 (2008) 52–57.
- Wielage, B., Lampke, T., Utschick, H., Soergel, F. Processing of natural fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. *J. Mater. Process. Technol.* 139 (2003) 140–146.
- Wu, J., Zhang, X., Wan, J., Ma, F., Tang, Y., Zhang, X. Production of fiberboard using corn stalk pretreated with white-rot fungus. *Trametes hirsute* by hot pressing without adhesive. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 11258–11261.
- Yang, X.S., Zhang, S.J., Zuo, Z., Men, X., Tian, S. Ethanol production from the enzymatic hydrolysis of non-detoxified steam-exploded corn stalk. *Bioresour. Technol.* 102(17) (2011) 7840-7844.

- Yeung, A., Gibbs, A., Pelton, R. Effect of shear on the strength of polymer induced flocks. *J. Colloid. Interface. Sci.* 196 (1997) 113–115.
- Young, R.A. Utilization of natural fibers: characterization, modification and applications. In: Leao, A.L., Carvalho, F.X., Frollini, E. (Eds.), *Lignocellulosic–Plastics Composites*. USP, Brazil (1997).
- Youngquist, J.A., English, B.E., Spelter, H., Chow, P. Agricultural fibers in composition panels. In: Maloney, T.M. (Ed), *Proceedings of the 27th international particleboard/composite materials symposium*. March 30-31; April 1; Pullman, WA. Pullman, WA: Washington State University. (1993) 133-152.
- Yu, X., Somasundaran, P. Kinetics of polymer conformational changes and its role in flocculation. *J. Colloid. Interface. Sci.* 178 (1996) 770–774.
- Zheng, Z., Feldman, D. Synthetic Fibre-reinforced Concrete. *Prog. Polym. Sci.* 20 (1995) 185-210.

ANEXO 1. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Variedades de las fibras de amianto.	3
Figura 2. Maquina Hatschek.	5
Figura 3. Estructura química de la poliacrilamida aniónica.	7
Figura 4. Mecanismo de floculación por puentes para partículas aniónicas.	7
Figura 5. Estructura cristalina de la sepiolita.	10
Figura 6. Morfología de la sepiolita dispersa en agua.	11
Figura 7. Fibras de cañamiza.	17
Figura 8. Producción mundial de cereales.	18
Figura 9. Tallo del maíz.	18
Figura 10. Equipo de caracterización morfológica: Morphological fiber and shive analyser.	27
Figura 11. Muestreador – Carrusel.	28
Figura 12. Imagen para la caracterización de fibras.	28
Figura 13. FBRM M500L comercial.	31
Figura 14. Medida de las cuerdas mediante FBRM.	32
Figura 15. Estudio del proceso de la floculación.	33
Figura 16. Representación esquemática del VDT.	34
Figura 17. Formación de la placa de fibrocemento.	36
Figura 18. Corte de las placas de fibrocemento.	37
Figura 19. Máquina de ensayos mecánicos Universal Emic DL-30000.	37
Figura 20. Esquema de las propiedades mecánicas.	38
Figura 21. Pesada de la probeta en el agua.	39
Figura 22. Pesada en húmedo de la probeta.	39
Figura 23. Pesada seco de la probeta.	39
Figura 24. Floculación, defloculación y refloculación de M1 y M3 con diferentes cantidades de sepiolita A y sepiolita B.	42

Figura 25. Evolución del tamaño medio de cuerda de M1 en presencia de sepiolita A y B y de diferentes concentraciones de APAM1, APAM2 y APAM3.	44
Figura 26. Floculación de M1 inducida por las APAMs.	46
Figura 27. Floculación de M2 inducida por las APAMs.	46
Figura 28. Floculación de M3 inducida por las APAMs.	46
Figura 29. Distribución normalizada del tamaño de cuerda de a) las mezclas de fibrocemento y b) de cada componente de la mezcla de fibrocemento.	49
Figura 30. Efecto de la sepiolita en la floculación de a) la celulosa y b) PVA.	50
Figura 31. Efecto de la sepiolita en la floculación del cemento.	51
Figura 32. Efecto de la sepiolita en la floculación de la microsíllice.	52
Figura 33. Efecto de la sepiolita en la floculación de la sílice.	52
Figura 34. Efecto de la sepiolita en la floculación de a) la alúmina y b) el metacaolín.	53
Figura 35. Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación, defloculación y refloculación inducidos por 100 ppm de APAM3.	54
Figura 36. Efecto de la sepiolita y APAM3 en el drenaje de la torta formada.	57
Figura 37. Efecto de la microsíllice y metacaolín en el drenaje con APAM3 y sin sepiolita.	59
Figura 38. Curvas de Tensión-Deformación de las probetas de fibrocemento.	62
Figura 39. Imágenes obtenidas mediante SEM de las fibras de a) PVA y b) celulosa de pino.	65

Figura 40. Distribución de tamaño de las partículas de sepiolita en suspensión de agua saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$: a) antes de la floculación y b) después de la floculación.	66
Figura 41. Imágenes obtenidas por SEM de las pastas de paja de cañamiza.	71
Figura 42. Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación-defloculación-refloculación de las suspensiones de fibrocemento. Efecto del empleo de paja de cañamiza.	71
Figura 43. Curvas de drenaje de las suspensiones de fibrocemento preparadas con las pastas de paja de cañamiza y pasta de pino.	72
Figura 44. Distribución del tamaño de partículas después de la floculación de las suspensiones de fibrocemento con pastas de cañamiza y pino.	74
Figura 45. Curvas de tensión-deformación de las probetas de fibrocemento con pastas de paja de cañamiza y pasta de pino.	75
Figura 46. Efecto de la cañamiza y del pino en las propiedades mecánicas de las probetas.	75
Figura 47. Efecto del empleo de pastas de paja de cañamiza sobre las propiedades físicas de las probetas de fibrocemento.	76
Figura 48. Imágenes obtenidas por SEM de las pastas de tallos de maíz.	80
Figura 49. Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación- defloculación-refloculación de las suspensiones de fibrocemento con maíz y pino.	81
Figura 50. Curvas de drenaje de las suspensiones de fibrocemento con pastas de tallo de maíz y pasta de pino.	82
Figura 51. Curvas de tensión-deformación de las probetas reforzadas con pastas de tallo de maíz y con pastas de pino.	84
Figura 52. Efecto del empleo de pastas de tallo de maíz sobre las propiedades mecánicas del fibrocemento.	84

Figura 53. Efecto del maíz y pino en las propiedades físicas de las probetas. 85

ANEXO 2. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de las fibras de pino y PVA.	23
Tabla 2. Caracterización del cemento Portland tipo II utilizado.	23
Tabla 3. Características de los floculantes usados.	24
Tabla 4. Condiciones de cocción de la cañamiza usando dos procesos diferentes.	26
Tabla 5. Condiciones de cocción del maíz usando dos procesos diferentes.	27
Tabla 6. Parámetros proporcionados por el Morfi.	29
Tabla 7. Límites de los parámetros empleados en el análisis de las pastas.	29
Tabla 8. Composición en porcentajes para la fabricación de las probetas de fibrocemento sobre peso seco.	35
Tabla 9. Composición de las mezclas de fibrocemento en porcentajes sobre peso seco.	41
Tabla 10. Concentraciones de las suspensiones de componentes aislados.	49
Tabla 11. Retención de sólidos.	55
Tabla 12. Efecto de la microsilíce y el metacaolín en la retención de sólidos.	56
Tabla 13. Efecto de APAM3 y sepiolita sobre el tiempo de drenaje y la humedad de la torta formada.	58
Tabla 14. Efecto de la microsilíce y del metacaolín en la humedad de la torta.	61
Tabla 15. Composición de las suspensiones de fibrocemento estudiadas.	62
Tabla 16. Propiedades mecánicas de las probetas de fibrocemento.	63
Tabla 17. Propiedades físicas de las probetas de fibrocemento. ...	64

Tabla 18. Composición de las mezclas de fibrocemento con pastas de paja de cañamiza y pasta de pino.....	68
Tabla 19. Caracterización morfológica de la pasta de paja de cañamiza y pasta de pino.....	69
Tabla 20. Retención y humedad de las tortas obtenidas a partir de suspensiones de fibrocemento con pasta de paja de cañamiza y pasta de pino.....	73
Tabla 21. Composición e índice kappa de las mezclas de fibrocemento con pastas de tallos de maíz (MA-MD) y pastas de pino (MR).....	77
Tabla 22. Caracterización morfológica y CSF de las pastas de maíz y pino.....	78
Tabla 23. Efecto del empleo de pasta de tallos de maíz sobre la retención de sólidos y la humedad de las tortas.	83

PUBLICACIONES ORIGINALES



Publicación I

R. Jarabo, E. Fuente, A. Moral, A. Blanco, L. Izquierdo, C. Negro.

"Effect of sepiolite on the flocculation of suspensions of fibre-reinforced cement".

Cement and Concrete Research 40 (2010) 1524–1530.



Effect of sepiolite on the flocculation of suspensions of fibre-reinforced cement

Rocío Jarabo^a, Elena Fuente^a, Ana Moral^a, Ángeles Blanco^a, Laura Izquierdo^b, Carlos Negro^{a,*}

^a Chemical Engineering Department, University Complutense of Madrid, Avda. Complutense s/n, Madrid 28040, Spain

^b I+D Department, TOLSA S.A., Rd. Valdecas-Mejorada del Campo, Km 1600, Madrid 28031, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 July 2009

Accepted 17 June 2010

Keywords:

Particle size distribution (B)

Fibre reinforcement (E)

Flocculation of fibre cement

ABSTRACT

Sepiolite is used to increase thixotropy of cement slurries for easier processing, to prevent sagging and to provide a better final quality in the manufacture of fibre-reinforced cement products. However, the effect of sepiolite on flocculation and its interactions with the components of fibre cement are yet unknown. The aim of this research is to study the effects of sepiolite on the flocculation of different fibre-reinforced cement slurries induced by anionic polyacrylamides (A-PAMs). Flocculation and floc properties were studied by monitoring the chord size distribution in real time employing a focused beam reflectance measurement (FBRM) probe. The results show that sepiolite increases floc size and floc stability in fibre-cement suspensions. Sepiolite competes with fibres and clay for A-PAMs adsorption and its interaction with A-PAM improves flocculation of mineral particles.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Since the prohibition to use asbestos fibres to manufacture fibre-reinforced cement, cellulose and poly(vinylalcohol) (PVA) have been commonly used as fibre-reinforcement in the Hatschek process.

The manufacture of fibre-reinforced cement composite sheets in the Hatschek process consists of the formation of a multilayer fibre-cement sheet by dewatering the fibre-cement slurry using a cylindrical sieve, a felt and an accumulation roll. First, a soft porous wet film of fibre cement is formed on the surface of the cylindrical sieve, which rotates in contact with a dilute water-based slurry of fibres, Portland cement and mineral materials. Some water is removed by vacuum through the sieve. Then, the solid wet film is transferred to a felt in which more water is removed by vacuum and pressure dewatering. The resulting layer is transferred to an accumulator roll by further dewatering at high pressure. The dewatering of the accumulated films in contact with each other binds the layers together forming a solid sheet. When the number of wrapped films on the accumulation roll is sufficient to form a fibre-cement sheet with the required thickness, the stack of films is removed, corrugated and carried to the curing section [1,2].

Therefore, fibres must interact with the mineral particles in the fibre-cement suspension to make possible the manufacture of a composite sheet with the required properties. The interaction among particles and asbestos fibres was strong due to the inorganic nature, morphology, density and surface properties of asbestos. However, the interaction of cellulose and PVA fibres with mineral particles is weak due to the organic nature and the low density of these fibres. Consequently, the use

of a flocculant is usually required to retain mineral particles in the composite sheet [1–4], being anionic polyacrylamides (A-PAMs) the most frequently used agent [4–7].

However, phenolic groups from cellulose fibres extractives and carboxylic groups of flocculants can affect notably the hardening of cement and, therefore, the mechanical properties of the fibre-reinforced product [5,6,8]. To overcome the effect of cellulose fibres on cement hardening two different partial solutions have been developed: (1) to replace part of the cellulose fibres by PVA fibres, which are more expensive than cellulose but do not affect cement hardening (air curing), and (2) to speed up the cement hardening in an autoclave, by increasing temperature and pressure, without requiring the use of synthetic fibres (autoclave curing).

Furthermore, it is necessary to optimize both the flocculant properties and its dosage to minimize its effect on cement hardening.

Flocculants are not the only additives used in the manufacture of asbestos free fibre cement; minerals as microsilica, clay, aluminium oxide or sepiolite are used with different aims. Sepiolite is used to improve rheological properties and plasticity of fibre-cement suspensions, what reduces the irregularity of the sheet surface and avoids the separation of layers when the sheet is corrugated [1,2,8]. Controlling the viscosity of the fibre-cement slurry is essential to improve productivity of the Hatschek machine since the friction of the cylindrical sieve with the slurry increases with the viscosity of the latter [2]. Its effect on the viscosity of the slurry is due to the morphology of this mineral. Sepiolite particles, with a length of 2–10 μm, exhibit a porous micro-fibrous morphology and tend to aggregate in bundles. When they are dispersed in water, they form networks that improve rheology of the suspension and contribute to the homogeneous distribution of particles in the system [9]. This improves the process and the product quality. Significant improvements on mechanical properties (compressive and

* Corresponding author. Chemical Engineering Department, U.C.M. Chemistry Faculty, Avda. Complutense s/n, Madrid 28040, Spain. Tel.: +34 91 394 42 42.
E-mail address: cnegro@quim.ucm.es (C. Negro).

Table 1
Composition of studied fibre-cement mixes. Dry weights.

Raw materials	M1 (g)	M2 (g)
Cellulose	0.64	1.92
ASTM II cement	18.2	8.8
Microsilica	0.8	–
PVA	0.36	–
Silica	–	7.8
Al ₂ O ₃	–	0.8
Clay	–	0.8

bending strengths) of cement have been also observed when sepiolite is used as additive [10,11]. However, no studies have been published about the effect of the use of sepiolite on the flocculation process during fibre-cement manufacture.

The aim of this paper is to study the effect of the use of sepiolite on flocculation of fibre-cement suspensions induced by A-PAMs and to assess its effect on the interaction between A-PAM and the different compounds found in the fibre-cement suspensions. Since there are great differences in composition and behaviour between the fibre-cement slurries employed in air curing and those used in autoclave curing processes, the present research studies a fibre-cement suspension representing each process.

2. Materials

Two different fibre-reinforced cement slurries (M1 and M2) were used. Their composition is summarized in Table 1. Cellulose fibres are refined unbleached pine Kraft pulp (35 °SR).

M1 is similar to the fibre-cement formulations used in the manufacture of air cured fibre cement.

M2 is a mixture used to produce fibre cement cured in autoclave. The flocculation of each fibre-cement mixture was studied in the absence of sepiolite and with a sepiolite content of 1.25%. Two sepiolites, PANGEL® HV and Cimsil FRC were studied; both were supplied by TOLSA S.A. The surface of sepiolite FRC has a higher anionic charge density than the surface of sepiolite HV.

Molecular weight and charge density of the flocculant determine the flocculation process. Therefore, three commercial A-PAMs having different values of the mentioned characteristics were used as flocculants in the Hatschek process. Their characteristics are summarized in Table 2.

Flocculants were dissolved in distilled water to prepare solutions of A-PAM with a concentration of 1.5 g/L.

To determine the interaction between sepiolite and A-PAM with each component of the fibre-cement mixtures, a series of suspensions of each component was prepared using water saturated in Ca(OH)₂. Table 3 summarizes the solids concentration of these suspensions.

3. Flocculation trials

Flocculation and floc properties of the different suspensions were studied by using a focused beam reflectance measurement (FBRM) device, M500L, manufactured by Mettler Toledo, Seattle, WA, USA.

Table 2
Characteristic of the flocculants used.

Flocculant	Molecular weight (g/mol)	Charge density (%)
A-PAM1	Medium (10 ⁶)	8.7%
A-PAM2	High (7.5 · 10 ⁶)	6.2%
A-PAM3	High (7.4 · 10 ⁶)	13.4%

Table 3
Single component suspensions: weight of dry solids suspended in 400 mL.

Raw materials	Weight (g)
Cellulose	0.64
PVA	0.36
ASTM II Cement	18.2
Microsilica	0.4
Silica	7.8
Al ₂ O ₃	0.8
Clay	0.1

3.1. FBRM technique description

The FBRM probe measures in real time the chord length distribution of particles in the suspension, whose evolution enables us to monitor flocculation, deflocculation and reflocculation processes. A laser beam is projected through the probe and focused on the focal point by means of a rotating lens. The focal point describes a circular path on a 20 µm plain outside the surface of the probe, immersed into the suspension, at high rotation speed (2000 rpm). Every time a particle in suspension crosses the circular line circumscribed by the focal point, light is reflected from the surface of the particle and it reaches the detector. A computer calculates the chord length of the particle on the basis of the reflectance time and focal point speed. Each measurement provides a particle chord length distribution representative of the size and shape of the population of particles in the suspension, the mean of which (mean chord size) is selected to study flocculation, deflocculation and reflocculation processes [3,12,13].

3.2. Flocculation trials with fibre-cement suspensions

Trials were carried out with 400 mL of fibre-cement suspension, prepared with water saturated in Ca(OH)₂. 0.25 g of sepiolite was added after 6 min of stirring at 800 rpm. 4 min after sepiolite addition, the stirring intensity was reduced to 400 rpm. 100 ppm of A-PAM was added 5 min after that speed change, and the evolution of flocs was studied at 400 rpm for 4 min. Then, the stirring intensity was increased to 800 rpm during 2 min to break down the formed flocs and, finally, reduced again to 200 rpm to facilitate the reflocculation of the particles. Fig. 1 shows the sequence of additions and mixing rate changes.

A set of trials were carried out adding the sepiolite 15 s after the A-PAM addition instead of adding it at the beginning of the trial.

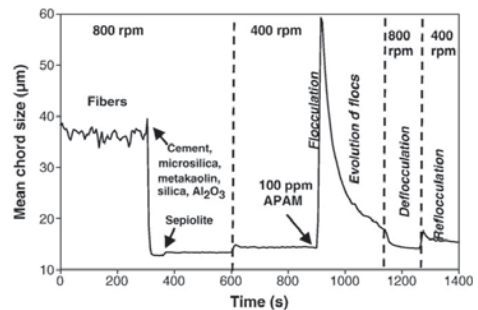


Fig. 1. Procedure to study effect of sepiolite on flocculation.

3.3. Flocculation trials with single components suspensions

Flocculation trials were carried out with the suspension of each isolated component of the fibre-cement mixture, to characterize the interaction of A-PAM with each of them as well as the effect of sepiolite on this interaction.

In these trials the mass of each raw material used to prepare 400 mL of suspension in water saturated in Ca(OH)₂ (Table 3) was the same as the mass of that raw material in the fibre-cement mixture. Initial stirring rate was set to 800 rpm to disperse the particles, 0.25 g of sepiolite was added after 7 min of stirring. 4 min after sepiolite addition, stirring rate was reduced to 400 rpm. A dosage of 100 ppm of A-PAM was added 4 min after stirring rate reduction. Floc evolution, deflocculation and reflocculation processes were studied following the procedure used with fibre-cement suspensions.

4. Results

4.1. Effect of sepiolite on fibre-cement flocculation and floc properties

Figs. 2 and 3 show the evolution of the mean chord size during flocculation, deflocculation and reflocculation of fibre-cement mixtures with the three A-PAMs. When A-PAM was added to any of the fibre-cement suspension, the mean chord size increased indicating the aggregation of particles (molecules of A-PAM were dissolved before its addition and they were not detected by the FBRM as shown in Fig. 4). After reaching a maximum, the value of the mean chord size decreased because of the erosion and breakage of flocs under the hydrodynamic conditions at 400 rpm. Large flocs are more sensitive to hydrodynamic forces and, thus, they broke first. This stage between the reaching of the maximum mean chord size and the increase of stirring rate is called

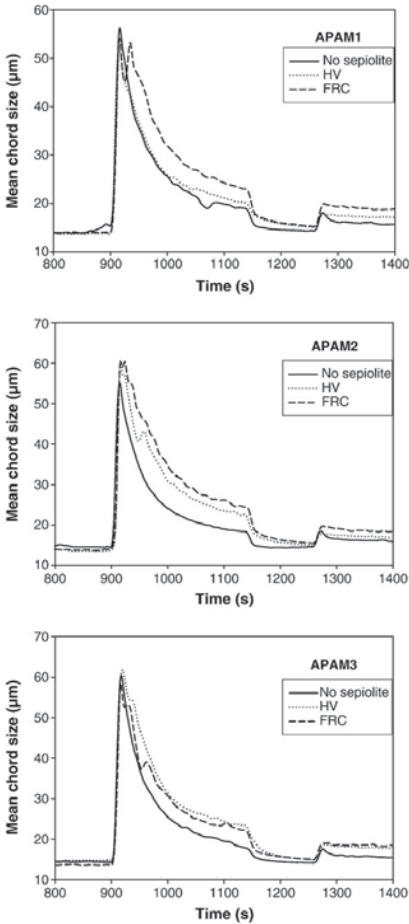


Fig. 2. Effect of sepiolite on the flocculation of M1 induced by 100 ppm of different A-PAMs.

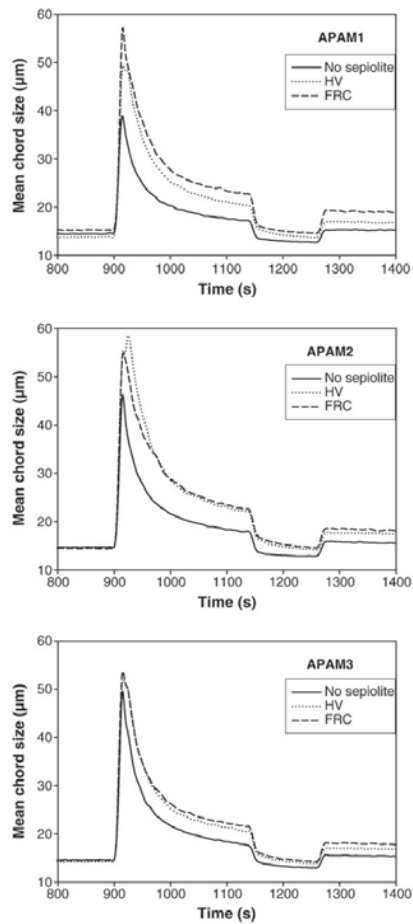


Fig. 3. Effect of sepiolite on the flocculation of M2 induced by 100 ppm of different A-PAMs.

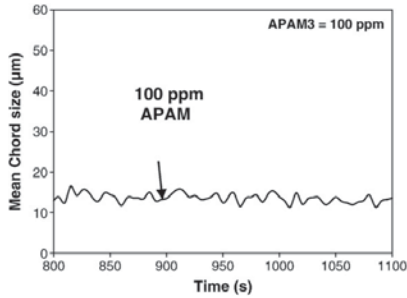


Fig. 4. Evolution of the mean chord size when 100 ppm of A-PAM was added to 400 mL of water saturated in Ca(OH)₂, without particles or fibres.

“evolution of flocs” to distinguish it from the deflocculation at 800 rpm [6]. When stirring intensity was increased, the mean chord size decreased, indicating that the remaining flocs were broken. Reflocculation of the system was shown by the increase of the mean chord size when the stirring intensity was decreased back to the initial value.

4.1.1. Effect of fibre-cement formulation and flocculant properties

The interaction of A-PAMs with fibre-cement slurries depends on the composition of the latter: The smallest flocs were obtained when A-PAMs were added to M2. Similar floc sizes were reached after evolution of flocs with the three A-PAMs when they were added to M1, but differences were notable when A-PAMs were added to M2. In this latter case, the highest floc sizes were reached with the A-PAMs of higher molecular weight (A-PAM2 and A-PAM3). Charge density of A-PAM3 is higher than that of A-PAM2 and flocs induced by A-PAM3 in the M2 suspension were the largest. Therefore, the floc size increased with molecular weight and charge density of the A-PAM. Fig. 5 shows that M2 is the mixture with the highest content of small particles as the distribution of chord lengths is displaced towards the lowest sizes with respect to M1. This is due to its high content of clay, which is formed by very small particles. This, along with the high content of cellulose fibres and the low content of cement particles affected the flocculation efficiency of A-PAM, as shown below. As a consequence, differences in flocculation ability of A-PAM were manifested easily with this mixture.

4.1.2. Effect of sepiolite on flocculation and floc properties

The use of sepiolite increased the mean chord size obtained after the evolution of the flocs, 240 s after the addition of A-PAM (Table 4) and after the reflocculation process; in many cases, it also increased

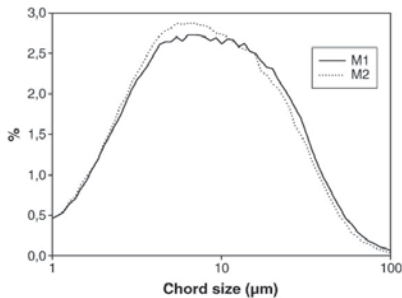


Fig. 5. Chord lengths distribution of the fibre-cement mixtures.

Table 4

Values of mean chord size after the evolution of flocs.

	A-PAM1 (µm)	A-PAM2 (µm)	A-PAM3 (µm)
M1-No sepiolite	19	18	18
M1-HV	21	22	24
M1-FCR	23	24	22
M2-No sepiolite	17	18	18
M2-HV	20	22	21
M2-FCR	23	23	22

the maximum mean chord size reached just after the addition of the polymer. When A-PAM1 was used, the effect of sepiolite on flocculation increased slightly with the charge density of its surface, as shown by the higher mean chord size value reached after the evolution of flocs and after the reflocculation process.

To analyze the causes of the effects of sepiolite on fibre-cement flocculation, several trials were carried out adding the sepiolite 15 s after the flocculant to M2. The results show that the maximum mean chord size reached just after flocculation did not increase because sepiolite was added after or just in that moment; but the mean chord size after the evolution process was similar to the one reached when sepiolite was added before A-PAM (Fig. 6).

4.2. Effect of sepiolite on the interaction of A-PAM with single component of fibre-cement suspensions

Interaction between A-PAM and each component of the fibre-cement mixtures was studied to facilitate the interpretation of the results obtained with the fibre-cement mixtures.

Figs. 7 to 13 show the evolution of the mean chord size or the square weighted mean chord size during flocculation, deflocculation and reflocculation of each fibre-cement component induced by 100 ppm of A-PAM3 and the effect of the presence of sepiolite on these processes.

4.2.1. Interaction of fibres with A-PAM

Figs. 7 and 8 show that the addition of A-PAM 3 to cellulose or PVA fibres did not induce their flocculation. This could indicate that A-PAM3 did not interact with fibres, which are anionic too, or that its interaction did not induce flocculation. To clarify this, some trials were carried out by adding sepiolite 15 s after A-PAM addition instead of adding it before. When sepiolite was added to the suspension before adding A-PAM, the mean chord size decreased due to the small size of the particles of sepiolite. Addition of A-PAM3 to the suspension of fibres in the presence of sepiolite induced a fast formation generation of flocs formed by sepiolite particles. These flocs were broken down by

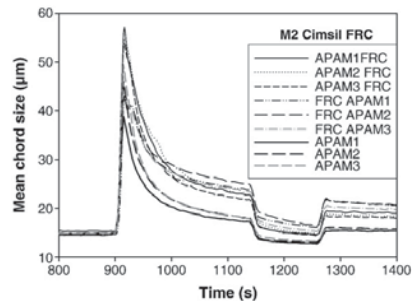


Fig. 6. Effect of the addition order of the sepiolite and A-PAM on flocculation and floc properties. Series named according to the addition order.

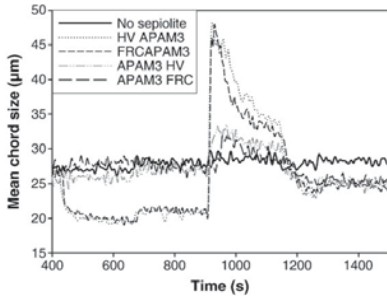


Fig. 7. Effect of sepiolite on cellulose flocculation.

increasing the stirring rate to 800 rpm and their reflocculation ability was very low. The addition of sepiolite 15 s after the A-PAM3 did not induce the formation of flocs (in the case of PVA suspension) or they were small (in case of cellulose suspension). This indicates that A-PAM not only interacted with sepiolite, but it also adsorbed onto fibres and these fibres competed with sepiolite in the adsorption process. When A-PAM 3 was added before sepiolite, many polymer chains adsorbed onto fibres but they did not induce flocculation.

The mean chord size reached when A-PAM was added to the suspension of PVA with sepiolite was lower than that reached in the case of cellulose suspension and the addition of sepiolite 15 s after adding A-PAM to the PVA suspension did not induce flocculation as mentioned above. These two facts indicate that the interaction of A-PAM with PVA was stronger than the interaction of A-PAM with cellulose. This causes the adsorption of A-PAM on PVA with flat conformation that avoids flocculation of these fibres. When sepiolite was added after A-PAM, flocculant had been already adsorbed on PVA fibres and was not enough A-PAM free chains in solution to interact with sepiolite and to induce its flocculation. In the case of cellulose, there was some A-PAM available to induce flocculation when sepiolite was added. The reason for this is that, at pH around 12, interaction between the acrylic group of A-PAM3 and cellulose ionized carboxylic groups requires the presence of cations (Ca^{++}), but the interaction between PVA and A-PAM can be driven by hydrogen bonds between the acrylic groups of A-PAM and hydroxyl groups of PVA.

4.2.2. Interaction of cement with A-PAM

The addition of A-PAM3 to the cement suspension induced the formation of flocs with a high mean chord size, higher than the values obtained when A-PAM was added to the fibre-cement mixtures. The

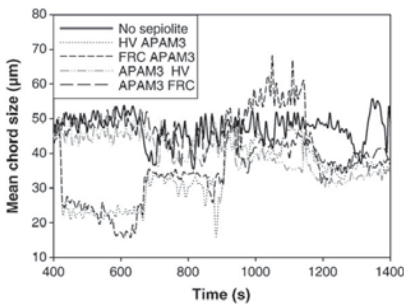


Fig. 8. Effect of sepiolite on PVA flocculation.

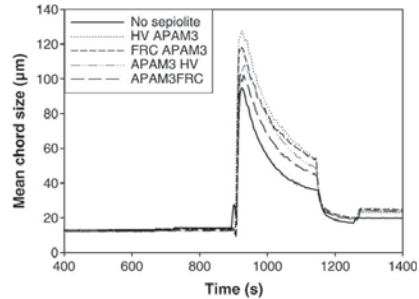


Fig. 9. Effect of sepiolite on ASTM II Cement flocculation.

presence of sepiolite increased the floc size obtained and no differences between the effects of both sepiolites were observed (Fig. 9).

4.2.3. Interaction of microsilica with A-PAM

The addition of A-PAM3 to the microsilica suspension (Fig. 10) induced the slow formation of small but stable flocs; most of them were not broken down when stirring rate increased to 800 rpm. Sepiolite increased the mean chord size reached and the flocculation rate, but the flocs formed were broken down by hydrodynamic forces at 800 rpm and their reflocculation ability was negligible. In this case, the effect of Pangel HV on floc size was higher than the effect of Cimsil FRC.

4.2.4. Interaction of silica with A-PAM

Fig. 11 shows the evolution of the square weighted mean chord size of silica suspension in the presence of A-PAM. Mean chord size is not only a function of the size of the particles, but it also depends on their shape. Therefore, when the shape of flocs becomes too much irregular, mean chord size can decrease. To study this case, square weighted mean chord size was required. The addition of A-PAM3 to the silica suspension induced the rapid flocculation of particles to form large flocs. Sepiolite increased floc size, but not the floc strength at 800 rpm. No significant differences between the effects of both sepiolites were observed.

4.2.5. Interaction of aluminium oxide and clay with A-PAM

The addition of A-PAM to aluminium oxide or clay induced the formation of very small but stable flocs (Figs. 12 and 13). The addition of sepiolite to these suspensions increased the mean chord size reached after flocculation induced by A-PAM and, in the case of clay, the mean chord size after the reflocculation process. Results obtained

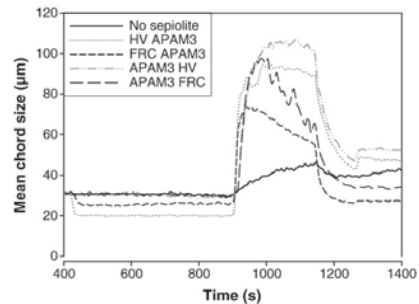


Fig. 10. Effect of sepiolite on microsilica flocculation.

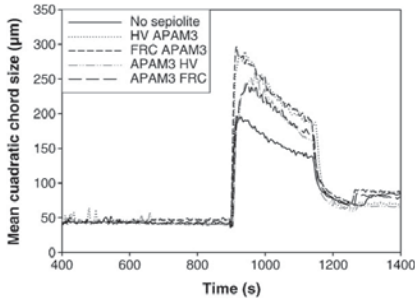


Fig. 11. Effect of sepiolite on silica flocculation.

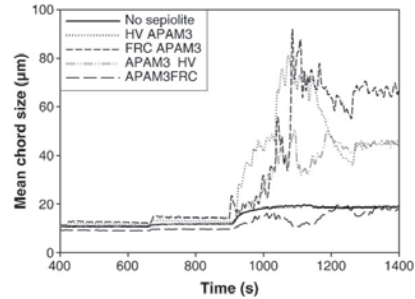


Fig. 13. Effect of sepiolite on clay flocculation.

when sepiolite was added 15 s after A-PAM show that sepiolite did not compete with aluminium oxide for A-PAM adsorption but it competed with clay.

5. Discussion

5.1. Effect of fibre-cement composition and flocculant characteristics on flocculation

In the absence of sepiolite, flocculation induced by A-PAMs depends on the composition of the fibre-cement mixture, being the smallest flocs the ones obtained from M2. This fibre-cement mixture had the highest content of fibres and the lowest content of cement. Cellulose fibres competed with the other particles in adsorption of A-PAM and this adsorption did not induce their flocculation (Fig. 7) because they were aggregated by mechanical flocculation due to their high length and concentration [14,15]. Furthermore, M2 contained the highest percentage of clay and aluminium oxide, small particles whose interaction with A-PAM led to a very little increase in the mean chord size of the suspension (Figs. 12 and 13). These two facts explain the lower mean chord size reached after adding the polymer to M2 and the higher effect of the A-PAM characteristics on flocculation compared with the fibre-cement mixture M1. The interaction between A-PAM and anionic mineral particles in fibre-cement suspension was improved by the presence of Ca⁺⁺. The cations supplied by the Ca(OH)₂ were in the medium from the beginning, but most of Ca⁺⁺ cations were produced in the cement hardening process. Since the percentage of cement in M2 was the lowest, the production of Ca⁺⁺ was lower than that in M1. This may explain the weaker interaction between A-PAMs and mineral particles in M2 mixture.

Flocculation of particles in M2 depends on the conformation of A-PAMs chains. A-PAM3 had high molecular weight and the highest charge density, thus the conformation of A-PAM3 chains was longer and more extended than that of A-PAM1 and A-PAM2, and their bridging ability was higher than the one of A-PAM1 and A-PAM2.

5.2. Effect of sepiolite on the flocculation mechanism

The addition of sepiolite to fibre-cement slurry before its flocculation reduced the amount of A-PAM that interacted only with cellulose, PVA and clay, because sepiolite competes with them successfully in A-PAM adsorption. This fact increases the flocculation efficiency of A-PAM. However, this is not the only mechanism that can explain the effect of sepiolite on flocculation, because:

1. The addition of sepiolite to the M2 after A-PAM caused similar increase in the value of the mean chord size reached after the evolution of flocs with respect to the one reached by adding it before the flocculant (Fig. 6 and Table 4). Therefore, sepiolite interacted with A-PAM and was able to increase the stability of flocs at 400 rpm (increasing the mean chord size value reached after the evolution of flocs) without being affected by the addition order.
2. The flocculation of cement is also improved by the addition of sepiolite (Fig. 9) and, in this case, it was not due to a competition for A-PAM, because the effect of A-PAM3 and sepiolite addition order on the mean chord size were low and the flocs formed by cement particles when A-PAM was added were larger than the flocs formed by isolated sepiolite in the presence of A-PAM (Fig. 14). Moreover, flocculation of silica was also intensified by the presence of sepiolite

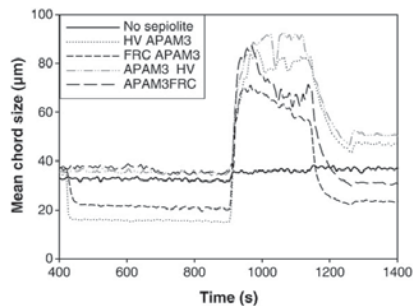


Fig. 12. Effect of sepiolite on Al₂O₃ flocculation.

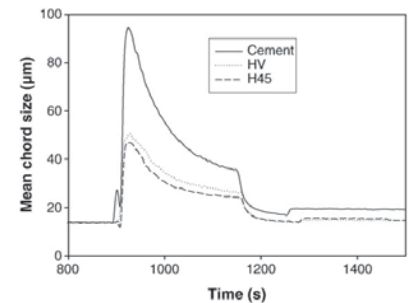


Fig. 14. Flocculation of cement suspension and sepiolite suspension induced by A-PAM3. Sepiolite suspensions: 0.25 g of sepiolite in 400 mL of water saturated in Ca(OH)₂.

or by its addition after the A-PAM3. This indicates that sepiolite improved the flocculation of cement or silica induced by A-PAM3 through its interaction with the flocculant and particles, which led to the formation of large flocs containing sepiolite and cement or silica particles, and increased the stability of flocs (mean chord size after evolution of flocs increased in the presence of sepiolite).

Since cement and silica were the principal components of the fibre-cement mixtures, the interaction of sepiolite with A-PAM and these particles increased the size and stability of flocs formed from the fibre-cement suspensions.

The improvement of floc properties by sepiolite will also favour retention of additives, which explains the product quality improvement observed.

6. Conclusions

Flocculation and floc properties induced by A-PAMs depended on fibre-cement composition. The lowest floc size was formed from the mixture containing the highest percentage of cellulose and clay and it increased with the molecular weight and charge density of the studied A-PAMs.

The use of sepiolite in the fibre-cement formulation increased the size and stability of flocs induced by A-PAMs. Floc stability increased slightly with the charge density of sepiolite when A-PAM1 was added to M1 or M2, but no clear effect of the charge density of sepiolite on floc size was observed in the other cases.

There are at least two mechanisms explaining the effect of sepiolite on fibre-cement flocculation induced by A-PAM: (1) sepiolite competes advantageously with fibres and clay for A-PAM adsorption, reducing the amount of A-PAM chains that adsorb onto fibres and clay without inducing the formation of large flocs; and (2) sepiolite interacts with A-PAM and mineral particles improving their aggregation and increasing their floc size and stability. This could lead to an increase in the retention of mineral particles during fibre-cement formation.

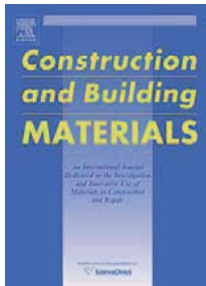
Acknowledgements

The authors want to express their gratitude to TOLSA S.A. for sponsoring this Project and supplying the sepiolites used for the fibre-

cement suspensions. We also thank the Ministerio de Educación y Ciencia for funding the scholarship of Rocío Jarabo in order to accomplish her PhD Thesis.

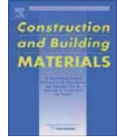
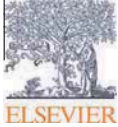
References

- [1] Castells, R., Álvarez, A. Perfeccionamientos introducidos en los procesos de fabricación de artículos conformados a base de cemento reforzado con fibras. Patent ES 2 002 268 (1988).
- [2] T. Cooke, Formation of films on Hatschek machines, The 8th Conference on Inorganic-Bonded Wood and Fiber Composite Materials, Vol.8, Sep 23–25, Sun Valley, Idaho, USA, 2002.
- [3] C. Negro, A. Blanco, I. San Pío, J. Tijero, Methodology for flocculant selection in fiber cement manufacture, *Cem. Concr. Res.* 28 (2006) 90–96.
- [4] C. Negro, E. Fuente, L.M. Sánchez, A. Blanco, J. Tijero, Evaluation of an alternative flocculation system for manufacture of fiber-cement composites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6672–6678.
- [5] C. Negro, L.M. Sánchez, E. Fuente, A. Blanco, J. Tijero, Effects of flocculants and sizing agents on bending strength of fiber cement composites, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2104–2109.
- [6] C. Negro, A. Blanco, E. Fuente, L.M. Sánchez, J. Tijero, Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fiber cement composites by the Hatschek process, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2095–2103.
- [7] C. Negro, L.M. Sánchez, E. Fuente, A. Blanco, J. Tijero, Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspension, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2522–2532.
- [8] D.P. Miller, A.A. Moslemi, Effect of model compounds on hydration characteristics and tensile-strength, *Wood Fiber Sci.* 23 (4) (1991) 472–482.
- [9] R. Perez Castells, A. Alvarez Berenguer, Process for the manufacture of fiber-reinforced concrete articles, 1988 EP 252210.
- [10] T. Kavas, E. Sabah, M.S. Çelik, Structural properties of sepiolite-reinforced cement composite, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2135–2139.
- [11] E.M. Bezerra, A.P. Joaquim, H. Savastano Jr., V.M. John, V. Agopyan, The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 555–563.
- [12] C. Negro, A. Blanco, I. San Pío, J. Tijero, In-line flocculation monitoring in a Hatschek machine for fiber-cement manufacture, *Composites Part A* 38 (2007) 26–33.
- [13] A. Blanco, E. Fuente, C. Negro, J. Tijero, Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool, *Can. J. Chem. Eng.* 80 (4) (2002) 734–740.
- [14] M.A. Hubbe, Flocculation and redispersion of cellulosic fibre suspensions: a review of effects of hydrodynamic shear and polyelectrolytes, *BioResources* 2 (2) (2007) 296–331.
- [15] R.J. Kerekes, C.J. Schell, Characterization of fibre flocculation regimes by a crowding factor, *J. Pulp Pap. Sci.* 18 (1) (1992) J32–J38.



Publicación II

E. Fuente, **R. Jarabo**, A. Moral, A. Blanco, L. Izquierdo, C. Negro.
“Effect of sepiolite on retention and drainage of suspensions of
fiber-reinforced cement”.
Construction and Building Materials 24 (2010) 2117–2123.



Effect of sepiolite on retention and drainage of suspensions of fiber-reinforced cement

Elena Fuente^a, Rocío Jarabo^a, Ana Moral^a, Ángeles Blanco^a, Laura Izquierdo^b, Carlos Negro^{a,*}

^aChemical Engineering Department, University Complutense of Madrid, Avda. Complutense s/n, Madrid 28040, Spain

^bI+D Department, TOLSA S.A., Rd. Vallecas-Mejorada del Campo, Km 1600, Madrid 28031, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 November 2009

Received in revised form 29 March 2010

Accepted 2 April 2010

Available online 24 April 2010

Keywords:

Particle size distribution

Fiber reinforcement

Sepiolite

Fiber-cement

ABSTRACT

This research is focused on the study of the effect of rheological grade sepiolite on flocculation, retention and drainage of fiber-cement suspensions by using a focused beam reflectance measurement probe and a vacuum drainage tester. Results show that the sepiolite could be used in the manufacture of fibercement to increase the retention of solids and the drainage rate especially in mixtures containing poly(vinylalcohol) fibers.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Sepiolite is a hydrated magnesium silicate mineral belonging to the group of phyllosilicate as well as other well known industrial minerals as montmorillonite, kaolin, mica or vermiculite. The main differential characteristics with other members of the group are the acicular morphology (Fig. 1) and the high and active surface that reach the highest values for natural materials, close to 340 m²/g. Other important characteristics are related to the thermal and chemical stability of the structure that allows keeping stable properties at temperatures up to 300 °C within a wide pH range (3–14) and very low electrolyte sensitivity, which is a very important characteristic in saturated cation media as the cement slurries. In addition to this, sepiolite does not show any reactivity during cement setting process [1,2].

The small length of sepiolite fibers (in the range of 2 μm) prevents direct effects on mechanical properties and its acicular morphology can even acts as an reinforcement. Results published recently show that the addition of sepiolite to Portland cement mortar reduces the crack width and crack length notably [3,4]. However the great interaction with other fibers and components either organic or inorganic are responsible of the increase of homogeneity of the system [5]. This is due to the high density of hydroxyl groups that cover all along the highly irregular and porous microfibr surface (Fig. 2).

The most important sepiolite deposits in the world are found in the Tajo river basin near Madrid (Spain), the Eskisehir area in Turkey and the Amargosa Valley in the USA. Its main industrial uses are in construction, coatings or bitumen industry, along with its applications as absorbent, carrier or binder in a great variety of industries.

Sepiolite-based rheological additives agents for aqueous systems are produced from high purity sepiolite whose bundles of particles are scattered and particles are separated without their acicular structure being affected. These particles are dispersed in the cement slurry to form an interacting network in which the main components of the system are homogeneously distributed. This network is stabilized by the weak forces provided by hydrogen bonds that can be re-configured due to the shear existing during mixing steps. This change allows to get high viscous gels that reduces sharply the apparent viscosity when some energy is supplied to the system, in other words, a gel with thixotropic and pseudoplastic behaviour. These physicochemical effects will be responsible of a high degree of plasticity and consistency supplied to the cement slurries, along with the process improvements [3,5,6].

In asbestos based cement sheets, asbestos not only provided the reinforcement, but also provided the necessary web forming characteristics and the rheological properties to ensure smooth and economical manufacture. However this is not the case in asbestos free products. Rheological grade sepiolites have been used to provide the required rheology for a high quality corrugated fiber-cement piece while improve processing during their manufacture [5–8]. Industrial experience and research have shown that the addition of sepiolite to the fiber-cement mixture

* Corresponding author. Tel.: +34 91 394 42 42.
E-mail address: cnegro@quim.ucm.es (C. Negro).

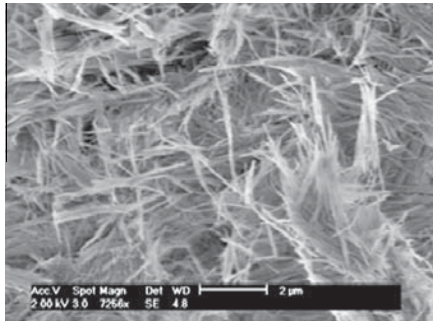


Fig. 1. Morphology of sepiolite.

is particularly efficient improving the interlaminar bonding, particularly in corrugated sheets prepared by the Hatscheck process, while improve process stability and surface finishing [8].

Sepiolite has been used in combination with other minerals (bentonites, zeolite, talc, etc.) and organic flocculants to improve retention and drainage processes in papermaking, where a sheet is formed on a felt by dewatering a suspension containing cellulose fibers and mineral fillers [9]. Sepiolite could affect the retention and drainage processes in the Hatscheck machine because in this machine each fiber–cement lamina of the sheet is manufactured by dewatering the suspension of mineral particles and fibers first in a cylinder shieve and then in a felt and organic flocculants are used to improve retention [10]. However, the effect of the use of sepiolite on solids retention and on water drainage during the manufacture of cellulose fiber–reinforced cement composites is still unknown and no test has been published yet regarding this subject.

Therefore, the objective of this research is to study the effect of the use of sepiolite in the fiber–reinforced cement composites, containing cellulose fibers, on the retention and drainage during the manufacture process and to determine how its interaction with clay and microsilica affects retention and drainage processes.

Table 1

Composition of studied fiber–cement mixes.

Raw materials	M0 (%)	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)	M4 (%)	M5 (%)
Cellulose	3.3	3.2	9	3.2	3.3	3.2
ASTM II cement	94.7	91	44	92.5	92.8	91
Microsilica	0	4	0	2	2	0
PVA	1.9	1.8	0	1.8	1.9	1.8
Silica	0	0	39	0	0	0
Al ₂ O ₃	0	0	4	0	0	0
Clay	0	0	4	0.5	0	4

Cellulose fibers are the most common reinforcing fibers used in fiber–reinforced cement manufacture. However, carboxylic groups contained in these fibers decrease the hardening rate of the cement matrix [11]. To solve this, two different technologies have been developed [12]: (1) Technology of air curing, (2) Technology of curing in autoclave. The technology of air curing consists on replacing part of the cellulose fibers by PVA fibers (more expensive than cellulose, but without effect on the hardening). This allows saving energy in curing, but the air curing is difficult to control. When cellulose fibers are the only reinforcing fibers used, cement hardening must be carried out at high temperature and pressure (curing in autoclave) to speed up the process and to reduce the alkalinity of the matrix. This requires a higher investment (press and autoclave) and increases the energy consumption. Nevertheless, the savings in PVA fibers and the best control of curing process may make the process profitable.

In both cases, but, especially in the case of air curing technology, sheet formation process requires the use of flocculants to achieve high retention of solids and suitable humidity of the cake and the use of sepiolite could affect the retention and drainage processes. Therefore, fiber–reinforced cement slurries representing both technologies were used to study the effect of sepiolite on retention and drainage.

2. Materials and methods

The effect of sepiolite on flocculation, retention and drainage of the fiber–reinforced cement slurries M1, M2 and M3, was studied. Three more mixtures, M0, M4 and M5, were prepared to study the effect of microsilica and clay on retention and drainage. The composition of the slurries is summarised in Table 1. M1 and M3 are

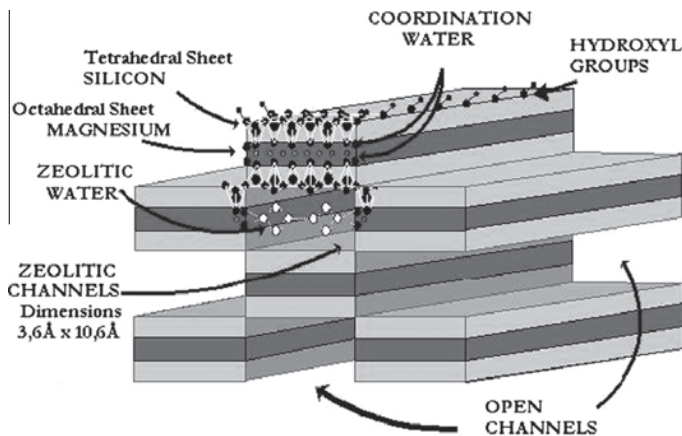


Fig. 2. Scheme of sepiolite main structural characteristics.

fiber-cement formulations for air curing process, M3 contains clay, which is used to reduce the alkalinity of the matrix and to increase puzolanic character of the composite. M2 is a mixture used in processes with curing in autoclave [13].

Each mixture was studied in absence of sepiolite and with a 1.25% of sepiolite. Two sepiolites A and B were used. The surface of sepiolite B has a higher anionic charge density than the surface of sepiolite A.

The flocculant used was a commercial anionic polyacrylamide (APAM) commonly used in the industrial Hatcheck process with a Mw of 7.4×10^6 g/mol and charge density of 13.4%.

Flocculation, retention and drainage of fiber-cement slurries were studied with and without sepiolite and with and without adding APAM to the slurries to determine the effect of the sepiolite and APAM addition on the suspension behaviour.

2.1. Flocculation studies

A commercial focused beam reflectance measurement probe (FBRM) M500L manufactured by Mettler Toledo, Seattle, USA was used to monitor flocculation process and to determine floc properties. FBRM device measures the chord length distribution on real time over a wide range of solid concentrations. This is especially relevant for flocculation processes where any change in the suspension will alter the structure of the flocs. The principle of the measurement and the details of the applied methodology have been described by the authors in previous Refs. [14–18]. A laser beam is generated by a diode and focused in a focal point in the plane next to the external surface of the probe window, inside the suspension (Fig. 3). The focal point describes a circular path at a constant speed of 2000 m/s due to the rotation of the focusing lens. When a particle intercepts the focal point path, the reflected light reaches the detector through the probe and the optical fiber. The detector receives light pulses. A chord length of the intercepting particle is determined as the product of the time duration of the pulse by the linear speed of the focal point movement. In this way, a chord length distribution is obtained from the light pulses received during the measurement time (set in 5 s in this case). Each distribution is function of the size and shape of particles in suspension. The evolution of the chord size distribution reflects the aggregation and dispersion of particles. Many statistics parameters can be calculated from the distribution to follow its evolution e.g. the mean chord size and the total number of counts (total area under the distribution curve).

In a typical trial, the probe was immersed in 400 mL of fiber-cement suspension, prepared with water saturated in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, stirred at 800 rpm. Sepiolite was added after 6 min of stirring and, 4 min after its addition, stirring intensity was reduced to 400 rpm (Fig. 4). 100 ppm of APAM was added 5 min after that, to induce flocculation and the evolution of the flocs was studied at 400 rpm during 4 min. Then, the stirring intensity was increased to 800 rpm to break down the formed flocs (deflocculation) during 2 min and, finally, stirring intensity was reduced again to 400 rpm to induce the reflocculation of the system.

2.2. Retention and drainage studies

The equipment used for measuring retention and drainage was a vacuum drainage tester (VDT). It has two jars separated by a barrier: the upper jar is used to keep the fiber-cement suspensions stirred until the addition of the flocculant dosage. The second jar contains a mesh in the bottom to carry out the dewatering of the suspension and it is connected to a vacuum pump and to a probe where filtrate is storage and weighted on real time and final volume of filtrate is measured (Fig. 5). In a typical trial, 400 mL of fiber-cement suspension, prepared with water saturated in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, were stirred at 600 rpm during 6 min before adding the sepiolite and other 4 min after. Then, stirring intensity was decreased to 300 rpm and 100 ppm of APAM was added 5 min after.

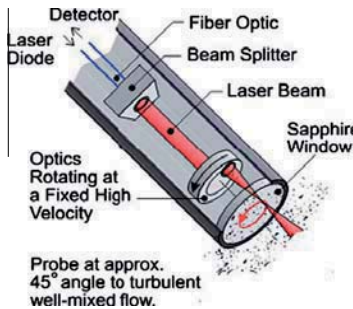


Fig. 3. Focused beam reflectance measurement device.

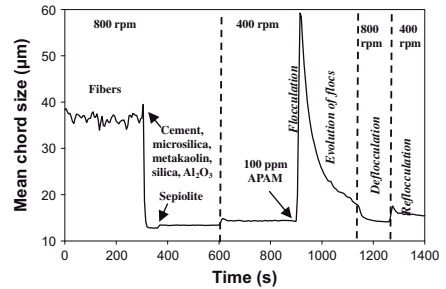


Fig. 4. Procedure to study effect of sepiolite on flocculation.

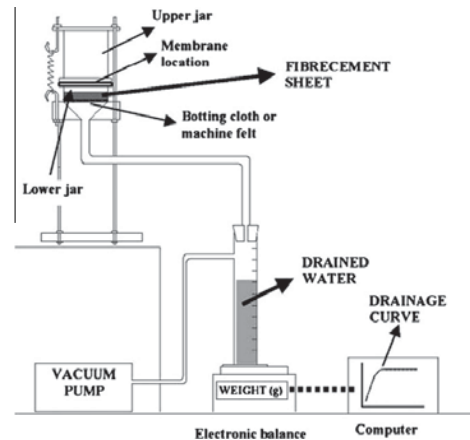


Fig. 5. Vacuum drainage tester.

After 15 s of contact time between flocculant and mixture, the stirring was stopped, the barrier was removed and the suspension was drained to the second jar in which an 18 mesh wire was located. The suspension was drained under vacuum (0.2 atm) through the filter and a computerized balance recorded the mass of drained water over time [14]. The drainage curve was analysed in order to obtain the drainage rate for the different flocculants. Retention and cake humidity were determined from the analysis of the formed cake.

3. Results

3.1. Effect of sepiolite on flocculation and solids retention

Fig. 6 shows the evolution of the mean chord size during the flocculation–deflocculation–reflocculation trials and Table 2 shows the retention of solids obtained after dewatering the mixture in the VDT.

Fig. 7 shows that the evolutions of the mean chord size obtained for the same case with the same conditions were very similar. Therefore, the mean evolution curve will be used.

The addition of APAM to the fiber-cement suspensions induced a fast flocculation, as shown by the notable increase of the mean chord size in all cases. The flocculant was rapidly adsorbed on

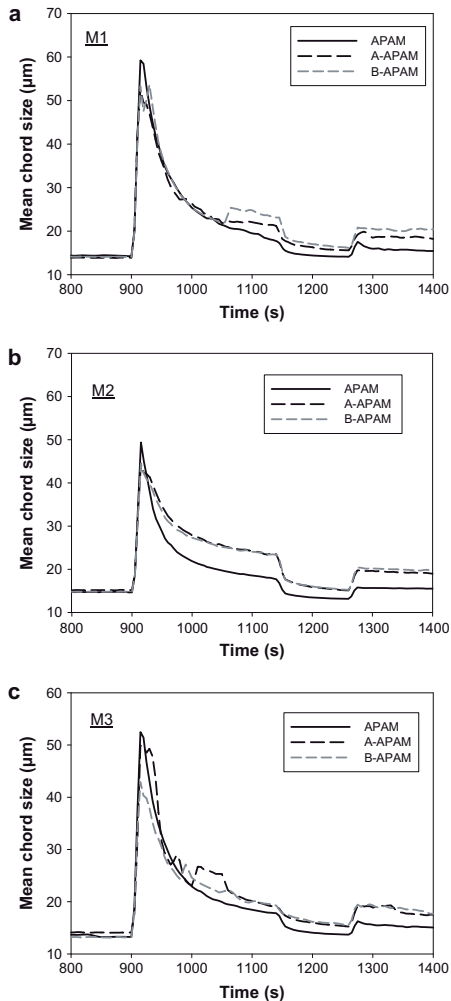


Fig. 6. Mean chord size evolution during flocculation, deflocculation and reflocculation with APAM. Three different fiber-reinforced cement slurries were studied: (a) M1, (b) M2 and (c) M3.

Table 2
Solid retention.

Additive	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)
None	59.8 ± 0.1	85.0 ± 0.1	40.0 ± 0.1
APAM	88.7 ± 0.1	87.9 ± 0.5	75.5 ± 1.0
A-APAM	91.4 ± 1.3	93.6 ± 0.9	89.7 ± 0.1
B-APAM	93.4 ± 0.2	93.7 ± 0.6	84.2 ± 0.7
A	55.7 ± 1.2	–	60.3 ± 1.5
B	56.8 ± 0.1	–	49.2 ± 0.4

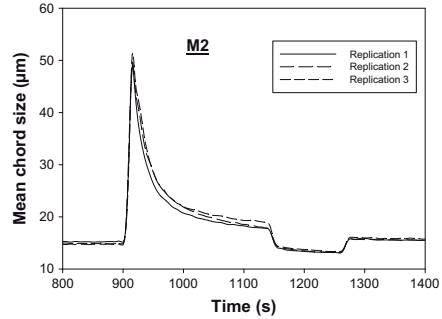


Fig. 7. Reproducibility of the mean chord size evolution. Slurry M2 with 100 ppm of APAM.

the particles and formed bridges between them, leading to the aggregation of the particles to form flocs. As a result, a maximum mean chord size value was reached in a few seconds. Then, it decreased slowly towards the equilibrium. This indicates that formed flocs were unstable at the experimental conditions (400 rpm). As the floc size grows, the probability of finding weak bonds in the agglomerated structure increases, which enhances the deflocculation process [19]. Furthermore, the polymer chains tend to evolve towards a flat conformation on the cement particles, reducing its bridging ability [20–22]. When stirring intensity was increased, the remaining flocs were broken down by the high hydrodynamic forces due to the low stability of flocs at these conditions. A partial reflocculation was observed when stirring intensity was reduced to 400 rpm due to the interaction between APAM chains adsorbed on particles surface and the surface of surrounding particles.

The presence of sepiolite in the suspension increased the mean chord size obtained after the flocculation and evolution of the formed flocs. This indicates that the presence of sepiolite increased the stability of flocs at 400 rpm. This effect was also observed during reflocculation as the presence of sepiolite in the mixture increased the mean chord size reached after the reflocculation process.

In absence of APAM or sepiolite, retention of solids in mixtures M1 and M3 was poor (Table 2). The use of APAM increased retention notably in all cases, because of the bridging interaction among fibers and mineral particles forming flocs. The combined use of sepiolite and APAM in fiber–cement suspensions increased solids retention in all cases (Table 2). This is due to the effect of sepiolite on flocculation as shown by the closed relationship between the improvement of floc stability (increase of the mean chord size obtained after the evolution of flocs and just before increasing stirring rate to 800 rpm) and the increase in retention. Sepiolite increased the amount and size of remaining flocs existing when drainage started and, therefore, less material passed through the wire with the filtrate [23].

Mixture composition caused strong differences on the effect of APAM and sepiolite on the suspensions behaviour.

Solids retention in M1, with or without APAM was higher than retention obtained with M3, although both mixtures were very similar. To analyse the cause of this difference, a fourth mixture M4 was prepared with the same composition of M3 except the clay and a fifth mixture, M0, was prepared with the same amounts of cement, PVA and cellulose of the other mixtures, but without other additives (Table 1). Table 3 shows that retention of solids in M4 with APAM was 73 ± 1.6%, which is similar than the one obtained

Table 3
Effect of microsilica and clay on retention.

	M1 (%)	M3 (%)	M4 (%)	M0 (%)
<i>Retention with the additive</i>				
None	59.8 ± 0.1	40.0 ± 0.1	51.7 ± 0.5	38.5 ± 0.3
APAM	88.7 ± 0.1	75.5 ± 1.0	73.0 ± 1.6	71.1 ± 1.4
A	55.7 ± 1.2	60.3 ± 2.5	50.8 ± 0.6	
B	56.8 ± 0.1	49.2 ± 0.4	50.6 ± 0.7	35.0 ± 0.3
<i>Content in</i>				
Microsilica	4	2	2	0
Clay	0	0.5	0	0

in M3 and lower than the one obtained in M1. Furthermore, trials carried out in absence of flocculant shows that retention obtained in M1 was also higher than retention of solids in M3 and M4 and that the lowest retention of solids was obtained for M0 (Table 3). Therefore, the cause of the higher solids retention observed in M1 is related to its higher content in microsilica, because it was the only difference between M0, M1 and M4. This indicates that the presence of microsilica particles increased the retention of solids without interacting with APAM.

Table 2 shows that even in absence of flocculant, the use of sepiolite can increase solids retention during drainage of some fiber-cement mixtures, as M3. The surface properties of sepiolite (high surface area and anionic charge density) make easier its interaction with small particles, as clay, and improve their retention.

It is also noticeable the high retention of solids obtained with M2 without additives. This high retention is related to the drainage process of this mixture as demonstrated below.

3.2. Effect of sepiolite on drainage process

Drainage is carried out in two steps: first, the suspension is filtrated and a cake is formed with a fast water removal, which corresponds to the first part of the drainage curves (linear part with a high slope); secondly, the cake is compressed and thickened and water removal rate decreases towards zero.

During the first stage, only water among flocs is removed, while part of the water inside the flocs is removed during the compression stage. The lost of most of solids with the filtrate takes place during the first stage while the second stage determines the final humidity and the formation properties of the sheet. Drainage time was determined as the time required to reduce the drainage curve slope to zero.

3.2.1. Drainage of mixtures without sepiolite

Fig. 8 shows that the behaviour of M2 was completely different from the behaviour of M1 and M3. The compression stage of the cake was very short in the drainage of mixtures M1 and M3, but it was the longest stage in M2 drainage process. Consequently, the drainage time of M2 was more than two times higher than the drainage time of the other tried mixtures (Table 4).

The use of APAM increased drainage time notably, except in the case of M2. There are two explanations for this:

1. The main effect of APAM on drainage of M1 and M3 was the reduction of the drainage rate during the first stage (Fig. 8), due to the formation of flocs that contained water. This stage determined drainage time of M1 and M3, but not the drainage time of M2.
2. M2 contained a very high percentage of clay, which obstructed the pores of the cake because of its very small particle size when they were not flocculated by APAM (Fig. 9). This explains the high solid retention value obtained when trial was carried out with the mixture M2 without

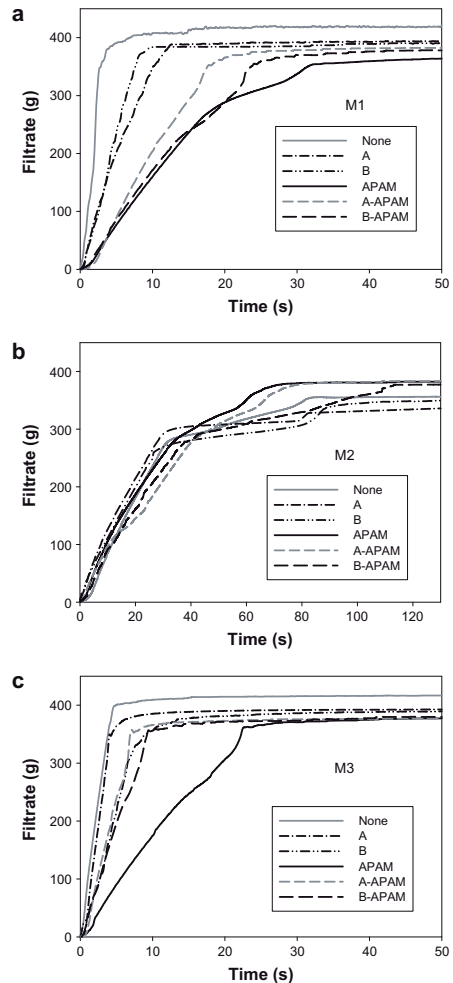


Fig. 8. Effect of APAM and sepiolite on drainage process. Drainage curves obtained for the three different fiber-reinforced cement slurries: (a) M1, (b) M2 and (c) M3.

Table 4
Effect of APAM and sepiolite on the humidity of the formed cake.

Additive	Drainage time (s)			Humidity of cake (%)		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3
None	6 ± 1	90 ± 3	4 ± 1	47.2 ± 0.2	46.4 ± 0.8	56.5 ± 0.2
APAM	32 ± 1	71 ± 2	23 ± 2	39.9 ± 0.3	47.9 ± 3.3	46.5 ± 0.1
A-APAM	20 ± 1	78 ± 3	7 ± 1	66.3 ± 0.1	47.5 ± 1.0	50.8 ± 0.7
B-APAM	26 ± 2	111 ± 5	9 ± 1	41.9 ± 0.4	37.6 ± 1.6	51.0 ± 1.0
A	12 ± 2	–	6 ± 1	49.0 ± 0.3	–	43.2 ± 0.8
B	9 ± 3	–	13 ± 2	44.9 ± 0.7	–	36.9 ± 0.6

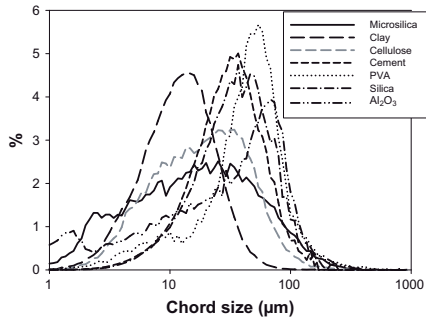


Fig. 9. Chord size distributions of the components of the mixtures.

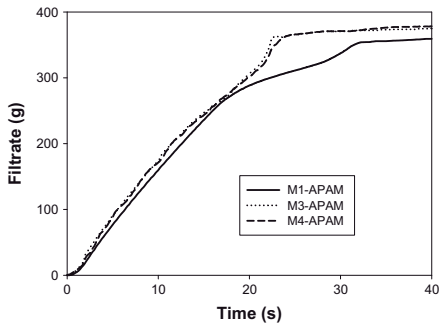


Fig. 10. Effect of microsilica and clay on drainage with APAM and without sepiolite.

APAM, which was the highest one, despite of the high content in clay. This high solid retention indicates that many small particles were retained in the pores of the cake instead of passing with the filtrate. When APAM was added to M2, part of these clay particles were flocculated and attached to other mineral particles and fibers and they did not block the pores. As a result drainage rate was improved.

Drainage time of M1 was quite longer than drainage time of M3 despite of their similar composition. To determine the cause of this difference, drainage process of M4 was also studied. Fig. 10 shows that, in presence of APAM, the first stage of drainage curves was similar, but the time duration of the compression stage of M3 and M4 was almost negligible in both curves, while it was quite

longer for M1. There is only one difference between M1 and M4: the percentage of microsilica. Therefore, the cause of the longer drainage time of M1 is the effect of its higher content in microsilica on the flocs. The size of flocs formed in M1 was larger than the size of flocs formed in M3 (Fig. 6) although part of microsilica particles has a very small chord size (Fig. 9). The enlargement in floc size due to the occlusion of microsilica particles among the particles inside the flocs, induced by the addition of APAM, increased the amount of water inside the flocs and, thus, a higher amount of water had to be drained during the compression stage (Fig. 10). After the drainage process, the final humidity of the cake obtained from M1 was lower than the value obtained from M3, because of the non-hygroscopic character of microsilica.

3.2.2. Effect of sepiolite addition

When sepiolite was used in combination of APAM, in the mixtures M1 and M3, the drainage rate increased, due to the increase in floc stability caused by the sepiolite: the higher grade of flocculation of the small particles makes easier the flow of water through the spaces among the flocs.

The addition of sepiolite to the fiber–cement suspension increased the humidity of the cake obtained from M1 and M3 when APAM was used. However, the use of sepiolite in absence of flocculant had not the same effect on humidity of the cake. This indicates that water retention in presence of sepiolite and flocculant is due to the combination of two facts:

1. The high hygroscopicity of the sepiolite surface [24].
2. The increase in the bridging ability of APAM, caused by its interaction with the sepiolite (this increases the space among particles in the floc and flocs retain more water inside). This fact is the main reason for the observed effect of sepiolite on the humidity of the cake obtained with APAM, since the amount of water adsorbed in the surface of sepiolite particles is too low to cause the observed effects and, furthermore, the results summarised in Table 4 indicate that an interaction among sepiolite and flocculant is required to cause the increase of the humidity of the cake.

Despite of the similar composition of M1 and M3, the effect of sepiolite on the humidity of cake obtained in absence of APAM was very different. A mixture, M5 with the same amounts of cellulose, cement and PVA fibers than the others, but with a higher amount of clay than M3 was tried. Table 5 shows the effect of microsilica and clay on the humidity of the cakes obtained after the drainage process, with and without sepiolite. The results obtained from M0, M1 and M4 in absence of APAM shows that the humidity of cake decreased slightly when the amount of microsilica used in the mixtures increased. This could be due to the non-hygroscopic character of microsilica. When sepiolite was added, in absence of flocculant, the effect of sepiolite on the humidity of the cakes obtained from M0, M1 and M4 was almost negligible compared with the effect of the microsilica, which was increased.

Table 5
Effect of microsilica and clay on humidity of the cake.

	M0 (%)	M1 (%)	M3 (%)	M4 (%)	M5 (%)
<i>Humidity with the additive</i>					
None	53.1 ± 0.9	47.2 ± 0.2	56.5 ± 0.2	48.5 ± 0.5	63.0 ± 0.7
APAM	48.9 ± 0.5	39.9 ± 0.3	46.5 ± 0.1	55.5 ± 0.2	52.1 ± 0.3
A		49.0 ± 0.3	43.2 ± 0.8	45.5 ± 0.9	
B	56.1 ± 1.2	44.9 ± 0.7	36.9 ± 0.6	47.8 ± 0.6	56.8 ± 0.7
<i>Content in</i>					
Microsilica	0	4	2	2	0
Clay	0	0	0.5	0	4

However, the humidity of cakes obtained from M3 and M5 decreased notably when sepiolite was used. Therefore, in absence of APAM, sepiolite did not affect humidity of the cakes obtained from mixtures without clay, but in presence of clay it reduced considerably the humidity of the cake. This was related to the effect of sepiolite on retention in absence of APAM. Tables 2 and 3 show that, in absence of APAM, retention increased only when sepiolite was added to the mixture with clay (M3). These facts indicate that there is an interaction between sepiolite and clay that allows the retention of clay and other small particles, reducing their interaction with water, decreasing water retention.

4. Conclusions

The addition of sepiolite to the fiber–cement slurries improved the stability of the flocs induced by APAM.

The use of sepiolite in the manufacture of corrugated sheets of asbestos free fiber–reinforced cement, to be used in roofs, increased the solids retention during the dewatering of the slurry, improving the economy of the process, reducing the accumulation of solids in recycled process water and allowing a better use of raw materials and additives. In slurries containing clay (M2 and M3) sepiolite could be used to improve retention even without APAM.

Effect of using sepiolite on drainage depended on the composition of the fiber–reinforced cement slurry used to produce the corrugated sheets for the roof. Addition of sepiolite to the fiber–cement suspensions M1 and M3 increased drainage rate obtained with APAM, improving the productivity in processes where APAM is used as retention aid, because it reduces the slowing down effect of APAM on drainage. However, the addition of APAM to the fiber–cement suspension M2 increased drainage rate, and the addition of sepiolite to this fiber–cement formulation decreased drainage rate.

Sepiolite also modified the humidity of the sheet and this contributes to improve the interlaminar bonding in the process and to prevent sheet damage during corrugating process.

Acknowledgements

The authors want to express their gratitude to TOLSA S.A. for sponsoring this Project and supplying the Sepiolites and to the Ministerio de Educación y Ciencia for funding the Scholarship of Rocío Jarabo in order to accomplish her PhD Thesis.

References

- [1] He C, Makovicky E, Osbaeck B. Thermal treatment pozzolanic activity of sepiolite. *Appl Clay Sci* 1996;10:337–49.
- [2] Martínez-Ramírez S, Puertas F, Blanco-Varela MT. Stability as a Spanish sepiolite in natural and basic media. *Adv Mater Res* 1994;1–2:587–92.
- [3] Kang HJ, Song MS, Kim YS. Effects of sepiolite on the properties of Portland cement mortar. *J Korean Ceram Soc* 2008;45:443–52.
- [4] Hirai T, Mizoguchi K, Murakami K. Vinylon-fiber-reinforced cement sheet products. *Semento Konkurito Ronbunshu* 1993;47:630–5.
- [5] Pérez R, Álvarez A inventor, TOLSA SA assignee. Process for manufacture of fibre reinforced concrete articles. European patent EP 0252210; 13 January 1988.
- [6] Kavas T, Sabahb E, Çelikk MS. Structural properties of sepiolite-reinforced cement composite. *Cem Concr Res* 2004;34:2135–9.
- [7] Uchiyama H, Ito M, Nakada H, Nakajima W, Katsumura K inventor, Ube Board KK assignee. Manufacturing method of fiber-reinforced cement molding having excellent formability and productivity. *Jpn Patent JP 2005247586*; 15 September 2005.
- [8] Bai T, Bai Y inventor; Bai Tongsheng assignee. Cement polyphenyl thermal insulation composite material. Patent CN 1556056:2004.
- [9] Gess JM. Retention of fines and fillers during papermaking. Atlanta: Tappi Press; 1998.
- [10] Beaudoin JJ. Handbook of fiber–reinforced concrete principles, properties, developments and applications. New Jersey: Noyes Publications; 1990.
- [11] Miller DP, Moslemi AA. Wood–cement composites. Effect of model compounds on hydration characteristics and tensile-strength. *Wood Fiber Sci* 1991;23:472–82.
- [12] Bohnemann K. Process options for the production of fiber–cement sheets. In: 6th international inorganic-bonded wood and fiber composite materials conference, Sun Valley, Idaho, September 27–30, 1998.
- [13] Nita C, John VM, Cleber DMR, Savastano Jr H, Takeashi MS. Effect of metakaolin on the performance of PVA and cellulose fibers reinforced cement. In: Moslemi AA, editor. Proceedings of the 9th international inorganic-bonded composite materials conference; 2004 October 11–13th; Moscow, Idaho, United States: University of Idaho; 2004. p. 1–48.
- [14] Negro C, Blanco A, San Pio I, Tijero J. Methodology for flocculant selection in fiber–cement manufacture. *Cem Concr Compos* 2006;28:90–6.
- [15] Blanco A, Fuente E, Negro C, Tijero J. Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *Can J Chem Eng* 2002;80:734–40.
- [16] Negro C, Blanco A, San Pio I, Tijero J. In-line flocculation monitoring in a Hatschek machine for fiber–cement manufacture. *Compos Part A – Appl Sci Manuf* 2007;38:26–33.
- [17] Negro C, Alonso A, Blanco A, Tijero J. Optimization of the fiber cement composite process. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:197–205.
- [18] Negro C, Alonso A, Blanco A, Tijero J. Breaking load and bending strength prediction in manufacture of fibre cement composites using artificial neural networks and flocculation sensor. *Compos Part A – Appl Sci Manuf* 2005;36:1617–26.
- [19] Lu CF, Spielman LA. Kinetics of floc breakage and aggregation in agitated liquid suspensions. *J Colloid Interface Sci* 1985;103:95–105.
- [20] Negro C, Blanco A, Fuente E, Sánchez LM, Tijero J. Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fibre cement composites by the hatschek process. *Cem Concr Res* 2005;35:2095–103.
- [21] Negro C, Sánchez LM, Fuente E, Blanco A, Tijero J. Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspension. *Chem Eng Sci* 2006;61:2522–32.
- [22] Selomulya C, Amal R, Bushell G, Waite TD. Understanding the role of restructuring in flocculation: the application of a population balance model. *Chem Eng Sci* 2003;58:327–38.
- [23] Fuente E, Jarabo R, Moral A, Blanco A, Izquierdo L, Negro C. Effect of sepiolite on the behaviour of fibre cement suspensions in the manufacture of fibre-reinforced cement. In: Blanco A, Fuente E, Monte C, Moslemi AA, Negro C, editors. 11th international inorganic-bonded fiber composites conference; November 5–7; 2008. Madrid, Spain: Complutense University of Madrid, University of Idaho; 2008. vol. II, p. 89–97.
- [24] Lu RC, Ji ZJ, Zhang LS, Wang J, Jin ZZ. The use of sepiolite as a humidity-controlling material. *Yanshi Kuangwusue Zazh* 2005;24:329–32.



Publicación III

R. Jarabo, E. Fuente, H. Jr. Savastano, C. Negro.

“Effect of sepiolite on mechanical and physical properties of fiber cement”.

Manuscript ID: M-2012-162.

Journal Name: ACI Materials Journal.

ACI Journal Manuscript Submission



EFFECT OF SEPIOLITE ON MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF FIBERCEMENT

Journal:	<i>ACI Structural and Materials Journals</i>
Manuscript ID:	M-2012-162
Journal Name:	ACI Materials Journal
Date Submitted by the Author:	16-May-2012
Complete List of Authors:	Jarabo, Rocio; Complutense University of Madrid, Chemical Engineering Fuente, Elena; Complutense University of Madrid, Chemical Engineering Savastano, Holmer Jr.; Universidade de Sao Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos Negro, Carlos; Complutense University of Madrid, Chemical Engineering
Keywords:	Fiber-cement, Fiber Reinforced, Mechanical Properties, Sepiolite, Polyvinyl Alcohol, Physical Properties

SCHOLARONE™
Manuscripts

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57

**EFFECT OF SEPIOLITE ON MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF
FIBERCEMENT**

Rocío Jarabo^a, Elena Fuente^a, Holmer Jr. Savastano^b and Carlos Negro^{a*}

a. Chemical Engineering Department, Complutense University of Madrid. Avda. Complutense s/n, Madrid 28040, Spain.

b. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Avenida Duque de Caxias Norte, 225, 13635-900 Pirassununga, SP, Brazil.

Rocío Jarabo is a Researcher at Complutense University of Madrid, Madrid, Spain. She has received her MSc in industrial process engineering from Complutense University of Madrid in 2008. Her research interests include manufacture and characterization of fibercement and reinforcing fibers.

Elena Fuente is a Professor at Complutense University of Madrid, Madrid, Spain. She received his MSc and PhD in chemical engineering from the Complutense University of Madrid, in 1999 and 2004, respectively. His research interests include flocculation, Papermaking and fibercement.

Holmer Jr. Savastano is a Professor at the Universidade de São Paulo, Brazil. He received his BS, MS and PhD in civil engineering from the Universidade de São Paulo, in 1984, 1987 and 1992, respectively. His research interests include building materials and components, vegetable fibers, rural building, construction and sustainability.

Carlos Negro is a Full Professor at Complutense University of Madrid, Madrid, Spain. He received his MSc in production, technology and operation management and his PhD in

* Corresponding author: Carlos Negro. Chemical Engineering Department, U.C.M. Chemistry Faculty. Avda. Complutense s/n, Madrid 28040. Spain. Tel.+34 913944242, fax +34 913944243 cnegro@quim.ucm.es.

1
2 chemical engineering from the Complutense University of Madrid, in 1991 and 1993,
3
4 respectively. His research interests include Chemical Engineering, Papermaking,
5
6 Environmental, Composites, and Material Sciences.
7
8
9

10 11 12 13 14 15 **ABSTRACT**

16
17 Since asbestos were banned, new formulations have been studied to obtain a product with
18
19 similar properties to the asbestos-cement sheets in the Hatscheck process.

20
21 The aim of this research is to study the physical and mechanical properties of fiber-cement
22
23 sheets when they contain natural fibers, mixes of synthetic and natural fibers, and sepiolite.
24
25

26
27 Two different sepiolite additives were added.

28
29 The results showed that fiber-cement sheets containing sepiolite had a better performance in
30
31 terms of mechanical strength and that the characteristics of the sepiolite selected played a key
32
33 role in the development of the mechanical properties of the fiber-cement products.
34
35

36
37 **Keywords:** Fiber-cement; Fiber Reinforced; Mechanical Properties; Physical Properties;
38
39 Polyvinyl Alcohol; Sepiolite.
40
41
42
43

44 45 **INTRODUCTION**

46
47 For a given composite matrix, the type and quantity of the fibers are key parameters
48
49 influencing the performance of fiber reinforced cementitious composite (FRCC) and their cost.

50
51 The addition of small quantity of short synthetic fibers to a cementitious matrix improves the
52
53 mechanical response of the resulting product¹.
54
55
56
57
58
59
60

1 Asbestos have traditionally been used to provide reinforcement to cement. It presents a high
2 degree of mineral particles retention and allows easy processing given the good rheological
3 properties of the slurry it forms, ensuring a standardized and low cost manufacturing proces^{2,3}.
4
5 The current asbestos-free technology requires using a set of products to individually provide
6 some of these properties. Depending on the final use of the product and the curing technology,
7 this set of products may consist of: (1) reinforcing fibers and (2) additives to improve the
8 matrix properties and/or the interactions between the matrix and fibers.
9
10 Many different natural fibers (pine, sisal, hemp, eucalyptus, etc.) and synthetic fibers
11 (polyvinyl alcohol (PVA), polypropylene, polyacrylonitrile, etc.) have been tried as
12 reinforcing fibers^{1,4-7}. The interaction of cellulose and PVA fibers with mineral particles is
13 weak due to the organic nature and the low density of these fibers. Consequently, the use of a
14 flocculant is usually required to retain mineral particles in the composite sheet, with anionic
15 polyacrylamides (A-PAMs) being the most frequently employed agents^{8,9}. Moreover,
16 additives can be also added to improve the properties of the matrix, e.g. silica fume,
17 microsilica, clay, mica, rheological grade sepiolite, flocculants, hydrophobic additives, etc.^{4,5}.
18
19 The sepiolites are rheological additives specially manufactured to be used in the production of
20 fiber reinforced cement without asbestos.
21
22 This clay is a hydrated magnesium silicate of the Palygorskitas group, characterized by its
23 high specific surface area $340 \text{ m}^2/\text{g}$ ($240 \times 10^6 \text{ in}^2/\text{lb}$) and the acicular morphology of the
24 particles. These features give a high capacity to interact with mineral fillers¹⁰.
25
26 Rheological grade sepiolites have been used to provide the required rheology of the flowing
27 slurry in the manufacture of high quality corrugated fiber–cement sheets to improve their
28 processing.
29
30 Both industrial experience and research have shown that the addition of sepiolite to the fiber–
31 cement mixture is particularly efficient in improving the interlaminar bonding, particularly in
32 corrugated sheets prepared by the Hatscheck process, while improving process stability and
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1 surface finishing^{11, 12}. The acicular morphology of sepiolite particles can even act as additional
2 reinforcement. Lately, published results showed that the addition of sepiolite to Portland
3 cement mortar reduces both crack width and crack length notably^{6, 13}. The colloidal
4 dimensions of sepiolite particles modify the rheological behavior of the slurry, so that the
5 formation of the sheet is appropriate, and, as demonstrated in recent studies¹⁴, their high
6 specific area assists in the retention of cement particles and drainage of water in the cylinder
7 former, when the sheet starts to form. As shown in a previous journal article¹⁴, sepiolite also
8 modifies the humidity of the sheet and this may contribute to the improvement of the
9 interlaminar bonding in the process and to prevent sheet damage during the corrugating
10 process.
11
12

13 The effect of sepiolite on the retention and drainage process is due to its interaction with the
14 APAMs used in the Hatscheck process, which increases the stability of the formed flocs^{15, 16}.
15 This interaction and the properties of the floc formed will affect to the mechanical and
16 physical properties of the final product.
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32

33 RESEARCH SIGNIFICANCE

34 This study evaluates the effect of sepiolite and PVA on the mechanical and physical properties
35 in the manufacture of the fiber-cement. There is no published quantitative data about the effect
36 of sepiolite on the physical and mechanical properties of fiber-cement, or about the use of
37 sepiolite and PVA together, although the industrial experience shows that the use of sepiolite
38 in the Hatscheck process affects to the product quality. This study demonstrates that the
39 selection of the sepiolite is a key for the quality of the final product, which can be improved by
40 the addition of weakly anionic charged sepiolite.
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54

55 EXPERIMENTAL PROCEDURE

1 First, the dose of sepiolite was selected according to its effect on the floc properties.
2
3
4 Secondary, probes were prepared with the selected amount of sepiolite and finally, their
5
6 physical properties were determined.
7
8
9

10 **Materials**

11 The formulation M1 (Table 1) was studied for the optimization of the sepiolite. All the
12
13 quantities were kept constant and the quantities of the two different sepiolites were varied: 0,
14
15 1.0%, 1.25% and 1.5%.
16
17

18 A slurry (M1) with a similar formulation to the fiber-cement formulations used in the
19
20 manufacture of air cured fiber-cement, was used. To verify the effect of the synthetic fiber
21
22 (PVA) on physical and mechanical properties, another mixture (M2) in which PVA fibers
23
24 were replaced by cellulose was used as control. M1-A and M1-B were use with the optimum
25
26 quantities of sepiolites. Their compositions are summarized in Table 1.
27
28

29 The source of cellulose fibers was a refined unbleached pine Kraft pulp at 35 °SR (358CSF).

30 The dimensions and density of the cellulose and PVA fibers used are summarized in Table 2.

31 A Portland cement (type II / AV 42.5) containing 12% fly ash was used for the probes. It is a
32
33 fine powder with a wide distribution of particle sizes, being the 80% of the particles in the
34
35 interval from 2 μm to 50 μm (8×10^{-5} - 2×10^{-3} in).
36
37

38 Microsilica was also used to manufacture of the test probes. The type of microsilica employed
39
40 was composed of ultra-thin amorphous spheres of SiO_2 with a particle size around 0.5 μm
41
42 (2×10^{-5} in) containing small amounts of crystalline quartz (less than 0.5%) as impurities.
43
44

45 Two rheological grade sepiolites, A and B supplied by TOLSA S.A., Spain, were tested. The
46
47 surface of sepiolite B had a higher anionic charge density than that of sepiolite A and a slightly
48
49 higher specific area.
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 Sepiolite was thoroughly dispersed in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated water to be fully effective as a
3
4 rheological aid, which reduced the apparent viscosity of the slurry, to reproduce the conditions
5
6 of its industrial use¹⁴. The concentration of the sepiolite slurry was 6%w.
7

8 An A-PAM commonly used in the industrial Hatchcheck process with a Mw of 7.4×10^6 g/mol
9
10 (1.6×10^4 lb/mol) and a charge density of 13.4% was used as flocculant. Prior to its use A-PAM
11
12 was dissolved in distilled water in order to prepare a solution of concentration 1.5 g/L ($5.4 \times$
13
14 10^{-5} lb/in³)^{17,18}.
15
16
17
18

19 Preparation of probes

20 Fiber reinforced cement composites were prepared in the laboratory by a slurry vacuum de-
21
22 watering technique. The matrix materials were added to the appropriate quantity of fiber,
23
24 previously dispersed in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated water, to form a slurry with a solids concentration
25
26 of 20%. After stirring for 5 min., the slurry was rapidly transferred to an evacuable 200 x 200
27
28 mm² (7.8×7.8 in²) casting box and an initial vacuum ~60 kPa gauge (8.7×10^{-3} kips/in²) was
29
30 exerted until the bulk of the excess water was removed and a solid cake was formed. The pad
31
32 was then removed from the casting box, transferred to a steel plate and a fine wire mesh was
33
34 placed on top. Then, the pad was pressed at 3.2 MPa (464 psi) for 5 min., so that the rest of the
35
36 water was removed. After pressing, the plates and meshes were removed and the manufacture
37
38 sheets were sealed in a plastic bag at room temperature. Three pads were prepared in this
39
40 manner for each formulation. After two days; the pads were removed from the bags and were
41
42 placed in water. After twenty-six days more, the pads were removed from the water and four
43
44 200 x 50 mm² (7.8×2 in²) flexural test specimens were wet diamond sawn from each pad.
45
46
47
48
49 Eight pads were prepared to provide sufficient specimens for the determination of mechanical
50
51 properties and four pads were prepared for the determination of physical properties¹⁹.
52
53
54
55
56

57 TEST METHODS

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Study of floc properties

A commercial focused beam reflectance measurement probe (FBRM) M500L manufactured by Mettler Toledo, Seattle, USA was used to monitor flocculation process and to determine floc properties. FBRM device measures the chord length distribution on real time over a wide range of solid concentrations. The principle of the measurement and the details of the applied methodology have been described by the authors in previous references^{8,9,14,15}. A laser beam is generated by a diode and focused in a focal point in the plane next to the external surface of the probe window, inside the suspension. The focal point describes a circular path at a constant speed of 2000 m/s (78740 in/s) due to the rotation of the focusing lens. When a particle intercepts the focal point path, the reflected light reaches the detector through the probe and the optical fiber. The detector receives light pulses. A chord length of the intercepting particle is determined as the product of the time duration of the pulse by the linear speed of the focal point movement. In this way, a chord length distribution is obtained from the light pulses received during the measurement time (set in 5 seconds in this case).

Each distribution is function of the size and shape of particles in suspension. The evolution of the chord size distribution reflects the aggregation and dispersion of particles. Many statistics parameters can be calculated from the distribution to follow its evolution e.g. the mean chord size and the total number of counts (total area under the distribution curve).

In a typical trial, the probe was immersed in 400 mL (24.4 in³) of fiber-cement suspension, prepared with water saturated in Ca(OH)₂, stirred at 800 rpm. Sepiolite was added after 6 min of stirring and, 4 min after its addition, stirring intensity was reduced to 400 rpm. APAM was added 5 min after that, to induce flocculation and the evolution of the flocs was studied at 400 rpm during 4 min. Then, the stirring intensity was increased to 800 rpm to break down the formed flocs (deflocculation) during 2 min and, finally, stirring intensity was reduced again to 400 rpm to induce the reflocculation of the system. Figure 1 show the sequence of additions and mixing rate changes.

Determination of the mechanical properties

Mechanical tests were performed in the universal testing machine Emic DL-30,000 equipped with 1 kN (0.225 Kips) load cell. A four point bending configuration was employed in the determination of modulus of rupture (*MOR*), limit of proportionality (*LOP*), modulus of elasticity (*MOE*) and specific energy (*SE*) of the specimens following calculations specified in equations (1-4). A span of 100 mm (3.93 in.) and a deflection rate of 0.5 mm/min (0.02 in./min) were used in the bending test⁷.

Test data was digitally recorded and reduced using automatic data collection and processing facilities. Eight flexural specimens were tested for each composite formulation.

$$MOR = (L_{MAX} / (b \cdot h^2)) \cdot (S_{down} - S_{up}) \quad (1)$$

$$LOP = (L_{LOP} / (b \cdot h^2)) \cdot (S_{down} - S_{up}) \quad (2)$$

$$MOE = \text{tg } \alpha (L_{MAX} / \delta) \cdot (S_{down} - S_{up})^3 / (b \cdot h^3) \quad (3)$$

$$SE = \text{Absorbed energy} / (b \cdot h) \quad (4)$$

L_{MAX} is the maximum stress, L_{LOP} is the stress at the upper point of the linear portion of the stress-strain curve, $(S_{down} - S_{up})$ is the major span, b and h are the specimen width and the specimen thickness respectively, $\text{tg } \alpha$ is the initial slope of the stress-strain curve and δ is the strain of the composite.

Specific energy, equation (4), was defined as the energy absorbed during the flexural test divided by the specimen cross-sectional area. The energy absorbed was obtained by integration of the area below the stress-strain curve to the point corresponding to a reduction in carrying capacity to the maximum load²⁰.

Determination of the physical properties

1 Water absorption, bulk density and porosity values at 28 days were obtained from the tested
2 flexural specimens following the procedures specified in ASTM C 948-81²¹. Four specimens
3 were used to determine these properties.
4
5
6
7

8 The physical and mechanical properties of the probes were measured 28 days after the
9 manufacture of the sheet.
10
11
12

13 RESULTS AND DISCUSSION

14 Optimization of the sepiolite concentration

15 The effect of the concentration of sepiolite on the floc properties was studied to select the
16 amount of this mineral to add to the fiber-cement mixtures.
17
18

19 Fig. 2 shows the evolution of the mean chord size from the flocculation-deflocculation-
20 reflocculation trials carried out with different amounts of sepiolite A and B. To improve the
21 quality of the figures and to highlight the differences observed in the flocculation,
22 deflocculation and reflocculation stages of the suspensions, we have omitted the first 800 s of
23 experimentation, which do not provide information.
24
25
26
27

28 When A-PAM was added to the fiber-cement suspension, the mean chord size increased
29 indicating the aggregation of particles. After reaching a maximum, the value of the mean
30 chord size decreased because of the erosion and breakage of flocs under the hydrodynamic
31 conditions at 400 rpm. This stage is called “evolution of flocs” to distinguish it from the
32 deflocculation at 800 rpm. When stirring intensity was increased, the mean chord size
33 decreased, indicating that the remaining flocs were broken.
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47

48 Reflocculation of the system was shown by the increase of the mean chord size when the
49 stirring intensity was decreased back to the initial value. The results show that the maximum
50 mean chord size reached increased with the concentration of sepiolite A, but it had a slight
51 effect on the final value of the mean chord size. However, the concentration of sepiolite B had
52 a higher effect on the final value of the mean chord size. To evaluate the floc properties the
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 indexes of evolution, deflocculation and reflocculation were calculated (Fig. 3) for each dose
3
4 of sepiolite. Fig. 4 shows the obtained values. Higher values of the evolution and the
5
6 deflocculation indexes mean a higher stability of the flocs under weak and intense shear forces
7
8 respectively. Values under -100% mean that the value of the mean chord size after the
9
10 deflocculation stage was lower than the initial value. This is caused by the breakage of the
11
12 cement coagula that existed initially without flocculant. Values over 100% mean that the
13
14 increase in the mean chord size during the reflocculation stage was higher than the decrease in
15
16 that caused by the high shear forces used during the deflocculation stage.

17
18 Results show that in all cases the presence of sepiolite increased the stability of flocs and that
19
20 it was maximal when the concentration of sepiolite was 1.25%.

21
22 The reflocculation index decreased with the presence of sepiolite, but this is due to the higher
23
24 value of the mean chord size before the deflocculation stage. Among the cases with sepiolite,
25
26 the highest reflocculation ability was obtained with a sepiolite dose of 1.25%. Therefore, this
27
28 is optimal amount of sepiolite from the point of view of floc properties.
29
30
31

32 33 34 35 **Curves of mechanical behavior**

36
37 Fig. 5 shows the stress-strain curves of the specimens at 28 days. These mechanical behavior
38
39 curves can be associated with a good array of the fibers and solid particles into the composite.
40
41 M1, in general, presented a good mechanical behavior, shown by the high strain and stress
42
43 reached, together with the large area under the curve. The adhesion between the PVA fibers
44
45 and cementitious matrix is one of the major factors responsible for the efficiency of stress
46
47 transfer²². The formulation with sepiolite-A (M1-A) presented the best mechanical behavior.
48
49 This addition provided the matrix with ductility and strength.

50
51 The formulation without PVA fibers (M2) was the one with the lowest strain and the lowest
52
53 stress required for breaking, which confirms the key role of these fibers for reinforcement of
54
55 the product.
56
57
58
59
60

Effect of replacing part of the cellulose by PVA and sepiolite addition on the mechanical properties

Modulus of rupture, modulus of elasticity and specific energy increased notably when a small part of cellulose fibers were replaced by PVA fibers (Fig. 6-9). Pine fibers contain wood extractives, which retard cement hydration^{23,24}. Furthermore, they are very sensitive to the alkaline environment and are rapidly degraded, causing reduction in the composite durability^{25,26}. The problem of reinforcement is solved by the use of synthetic fibers, which do not interfere in cement hardening and are more stable in alkaline conditions. This increases the cost of the product, but results in composites with better performance in the long-term²⁷ and good mechanical properties, with the exception of the limit of proportionality which decreased when part of cellulose was replaced by PVA. Nevertheless, these mechanical properties can be further improved by adding the appropriate sepiolite.

The addition of sepiolite A to the M1 increased the modulus of rupture, the limit of proportionality and the specific energy (Fig. 6-8). It also increased the area under the stress-strain curve. Therefore, the use of sepiolite A increased the energy required to break the product.

The selection of sepiolite is a key for product quality, as shown by the results obtained with the sepiolite B. The use of this high anionic sepiolite decreased the modulus of rupture, the limit of proportionality and specific energy; however, the modulus of rupture and the specific energy were still higher than the values obtained without PVA fibers.

The addition of sepiolite to the mixture M1 decreased the elastic modulus (Fig. 9). In the case of adding the sepiolite A, the decrease is almost negligible, but in the case of the sepiolite B, the decrease in the elastic modulus was notably high; thus, the plastic deformation of the product requires a lower stress when sepiolite B was used.

1
2 To explain the effect of the sepiolite and PVA on the mechanical properties of the product,
3
4 physical properties of the different probes were compared.
5
6
7

8 **Effect of the addition of PVA and sepiolite on the physical properties**

9

10 Density, water absorption and porosity (Fig. 10-12) are all interrelated physical properties that
11 can determine some aspects of the product mechanical behavior. The replacement of part of
12 cellulose by PVA fibers increased the density as shown by the higher density of the probes of
13 fiber-cement containing PVA and cellulose (Fig. 10). This effect is due to the real density of
14 cellulose, which is lower than that of PVA (Table 2), and to the higher porosity of the M2
15 specimen. This higher porosity is due to the porosity and hydrophilic character of cellulose,
16 which increased water absorption; thus, it increased the humidity of the product during the
17 curing stage as well. This water is consumed throughout the hardening of the matrix leaving
18 voids, which explains the higher porosity of the material from M2.
19
20
21
22
23
24
25
26
27

28
29 The increase in these voids contributes to the decrease in the modulus of rupture, modulus of
30 elasticity and specific energy (Figs. 6, 8, 9). However, the use of cellulose in the mix is
31 required because the PVA fibers are difficult to disperse in the matrix, and they are responsible
32 for the inclusion of non-permeable pore spaces in the composite in a variable way, which
33 interferes with the properties²⁸. The hydrophilic surface of cellulose fibers and their length
34 facilitate their dispersion and bonding in concrete. Replacing only part of cellulose fibers with
35 PVA is enough to obtain a product with good physical and mechanical properties. The
36 addition of sepiolite to M1 reduced the bulk density of the composite down to a value lower
37 than the value obtained without PVA fibers. This decrease is more pronounced in the case of
38 sepiolite B because bulk density of sepiolite B 1.695 g/cm^3 ($6.124 \times 10^{-2} \text{ lb/in}^3$) is lower than in
39 sepiolite A 1.704 g/cm^3 ($6.156 \times 10^{-2} \text{ lb/in}^3$).
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53

54 When sepiolite is added to M1, water adsorption and porosity increase (Fig. 11-12) due to the
55 ability of sepiolite to absorb water and its large surface area. A slightly higher water
56
57
58
59
60

1 adsorption was obtained for the mixture with sepiolite B due to its higher specific surface area.
2
3
4 However, the values of porosity and the water absorption obtained in presence of sepiolite
5
6 were lower than the values obtained for the probes manufactured from M2.
7
8 These values of physical properties fall within the interval of values given by the Chilean
9
10 standard NCh186/1 for these parameters. Despite of the decrease in the bulk density and of the
11
12 increase in the water absorption and porosity, all of them related to the addition of sepiolite,
13
14 the obtained results demonstrate, that the modulus of rupture, limit of proportionality and
15
16 specific energy were higher when sepiolite A was added to M1.
17
18 Therefore, the addition of this sepiolite improved the mechanical properties of the product.
19
20 The explanation for this apparent contradiction comes from the effect of sepiolite in the matrix
21
22 behavior as a result of its colloidal character:
23
24

- 25
26 1. The improvement of the rheological properties of the cement mortar allows a better
27
28 distribution of the fibers on the matrix, which is also related to the higher retention of
29
30 solids observed in previous studies¹⁴.
31
32
- 33 2. Sepiolite particles fill the cavities in the cement mortar inhibiting the expansion of
34
35 cracks during the fracture¹⁰.
36
37
- 38 3. The higher specific surface area and weak anionic charge of sepiolite surface causes the
39
40 adsorption of water molecules; thus, decreasing the content of free water in the porous
41
42 system of the matrix. This retards the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonation process improving cement
43
44 hardening²⁹.
45

46 In the case of sepiolite B, the higher anionic charge, interferes with this mechanism by
47
48 reducing the amount of oxygen atoms in the sepiolite surface with free pairs of electrons to
49
50 interact with water through hydrogen bonding²⁹. This remarkable difference of the two
51
52 sepiolites, which makes the addition of sepiolite B even worse results in the mixture M1, is
53
54 due to the particle size of the sepiolite in suspension. The dispersion of sepiolite A is better
55
56 than the dispersion of sepiolite B as shown by the chord size distribution of the suspension of
57
58
59
60

1
2 each sepiolite, which is displaced towards higher chord sizes in the case of sepiolite B (Fig.
3
4 13).

5
6 This poorer dispersion capacity entails that sepiolite B presents a lower efficiency as
7
8 rheological agent and also as an inhibitor of the cracks expansion and has smaller available
9
10 free area to interact with water. Consequently, the efficiency of the sepiolite B is not high
11
12 enough to overcome the effect of the higher porosity on the mechanical properties; thus,
13
14 modulus of rupture, limit of proportionality, elastic module and specific energy present lower
15
16 values.
17
18
19

20 21 22 CONCLUSIONS

23
24 The replacement of part of cellulose by PVA in the manufacture of cement improved the
25
26 modulus of rupture, modulus of elasticity and specific energy of asbestos-free probes. These
27
28 improvements were related to an increase in density and to a decrease in the water absorption
29
30 and porosity.
31

32
33 The optimum amount of sepiolite from of point of view of the floc properties of the slurries
34
35 used to prepare was 1.25% by dry weight of the suspensions.
36

37
38 The selection of the sepiolite used as a rheological aid is a key for the quality of the final
39
40 product. Though the effects of sepiolites A and B on the process were shown to be similar in
41
42 previous studies^{14, 15}, it has now been demonstrated that their effects on the mechanical
43
44 properties of the product were substantially different. The use of sepiolite with a moderate-low
45
46 anionic charge surface improved the modulus of rupture, limit of proportionality and specific
47
48 energy. However, the increase in the sepiolite anionic charge may produce the opposite effect.
49
50

51 52 53 Acknowledgements

54
55 The authors are grateful to TOLSA S.A. for supplying them with the sepiolites employed for
56
57 this research. They also thank the Minister of Education for funding the scholarship of Rocío
58
59

1
2 Jarabo to accomplish her PhD Thesis. This research is part of a collaborative work between the
3
4 Universidad Complutense de Madrid and the University of Sao Paulo; the authors would also
5
6 like to acknowledge all assistance offered by Mr. Gustavo H.D. Tonoli and Mr. Zaquieu Dias
7
8 de Freitas at the Laboratory of Rural Construction of University of Sao Paulo, Brazil.
9
10

11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60

REFERENCES

1. Kim, D.J.; Naaman, A.E.; and El-Tawil, S, "Comparative flexural behavior of four fiber reinforced cementitious composites," *Cement and Concrete Composites*, V. 30, 2008, pp. 917–928.
2. Michaels, L.; and Chissick, S.S., "Asbestos, Properties, Applications and Hazards," Ed. Wiley, 1-2, New York; 1979, pp. 67-114.
3. Brown, S., "Physical properties of asbestos-cement roof sheeting after long-term exposure," *Journal Occupational Health Safety-AustNZ*, V. 14, N° 2, 1998, pp. 129-134.
4. Zheng, Z.; and Feldman, D., "Synthetic Fibre-reinforced Concrete," *Progress in Polymer Science*, V. 20, 1995, pp. 185-210.
5. Coutts, R.S.P., "Wood fiber reinforced cement composites" In: Swamy RN, editor. *Natural fiber reinforced cement and concrete*, Glasgow: Blackie, 1988, pp. 1–62.
6. Iirai, H.T.; Mizoguch, K.; and Murakami, K., "Vinyon-fiber-reinforced cement sheet products," *Semento Konkurito Ronbunshu*, V. 47, 1993, pp. 630–635.
7. Savastano, Jr. H.; Warden, P.G.; and Coutts, R.S.P., "Brazilian waste Fibers as reinforcement for cement-based composites," *Cement and Concrete Composites*, V. 22, 2000, pp. 379-384.
8. Negro, C.; Sánchez, L.M.; Fuente, E.; Blanco, A.; and Tijero, J., "Effects of flocculants and sizing agents on bending strength of fiber cement composites," *Cement and Concrete Research*, V. 35, 2005, pp. 2104–2109.

- 1
2 9. Negro, C.; Blanco, A.; San Pío, I.; and Tijero, J., "Methodology for flocculant selection in
3 fiber cement manufacture," *Cement and Concrete Research*, V. 28, 2006, pp.90–96.
- 4
5
6 10. Kavas, T.; Sabahb, E.; and Çelikk, M.S., "Structural properties of sepiolite-reinforced
7 cement composite," *Cement and Concrete Research*, V. 34, 2004, pp. 2135–2139.
- 8
9
10 11. Uchiyama, H.; Ito, M.; Nakada, H.; Nakajima, W.; Katsumura, K. inventor; and Ube
11 Board, K. assignee, "Manufacturing method of fiber–reinforced cement molding having
12 excellent formability and productivity," Japon Patent 2005. JP 2005247586.
- 13
14
15 12. Pérez, R.; and Álvarez, A., "Process for manufacture of fiber reinforced concrete articles,"
16 TOLSA SA. European Patent 1988. EP 0252210.
- 17
18
19 13. Kang, H.J.; Song, M.S.; and Kim, Y.S., "Effects of sepiolite on the properties of Portland
20 cement mortar," *Journal of the Korean Ceramic Society*, V. 45, 2008, pp. 443–452.
- 21
22
23 14. Fuente, E.; Jarabo, R.; Moral, A.; Blanco, A.; Izquierdo, L.; and Negro, C., "Effect of
24 sepiolite on retention and drainage of suspensions of fiber–reinforced cement,"
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60 15. Jarabo, R.; Fuente, E.; Moral, A.; Blanco, A.; Izquierdo, L.; and Negro, C., "Effect of
sepiolite on the flocculation of suspensions of fiber-reinforced cement," *Cement and
Concrete Research*, V. 40, 2010, pp. 1524-30.
16. Negro, C.; Fuente, E.; Sánchez, L.M.; Blanco, A.; and Tijero, J., "Evaluation of an
alternative flocculation system for manufacture of fiber-cement composites," *Industrial
and Engineering Chemistry Research*, V. 45, 2006, pp. 6672–6678.
17. Negro, C.; Blanco, A.; Fuente, E.; Sánchez, L.M.; and Tijero, J., "Influence of flocculant
molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of
fiber cement composites by the Hatschek process," *Cement and Concrete Research*, V.
35, 2005, pp. 2095–2103.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
18. Negro, C.; Sánchez, L.M.; Fuente, E.; Blanco, A.; and Tijero, J., "Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspension," *Chemical Engineering Science*, V. 61, 2006, pp. 2522–2532.
19. Jarabo, R.; Fuente, E.; Monte, M.C.; Savastano Jr. H.; Mutje, P.; and Negro, C., "Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties," *Industrial Crops and Products*, V. 39, 2012, 89– 96.
20. Tonoli, G.H.D.; Santos, S.F.; Joaquim, A.P.; and Savastano, Jr. H., "Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fiber," *Construction and Building Materials*, V. 24, 2010, pp. 193–201.
21. American Society for Testing and Materials (ASTM) C 948-81. "Test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass–fiber reinforce concrete," West Conshohocken, PA, USA 1981.
22. Ferrara, L.; Park, Y.D.; and Shah, S.P., "A method for mix-design of fiber-reinforced self-compacting concrete," *Cement and Concrete Research*, V. 37, 2007, pp. 957–971.
23. Vaickelionis, G.; and Vaickelioniene, R., "Cement hydration in the presence of wood extractives and pozzolan mineral additives," *Ceramics-Silikatics*, V. 50, N° 2, 2006, pp. 115-122.
24. Nazerian, M.; Gozali, E.; and Ghalehno, M.D., "The Influence of Wood Extractives and Additives on the Hydration Kinetics of Cement Paste and Cement-bonded Particleboard," *Journal of Applied Science*, v. 11, N° 12, 2011, pp. 2186-92.
25. Filho, R.D.T.; Ghavami, K.; England, G.L.; and Scrivener, K., "Development of vegetable fiber–mortar composites of improved durability," *Cement and Concrete Composites*, V. 25, 2003, pp. 185–196.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
26. Kim, P.J.; Wu, H.C.; Lin, Z.; Li, V.C.; Lhoneux, B.; and Akers, S.A.S.,
“Micromechanics-based durability study of cellulose cement in flexure,” *Cement and
Concrete Research*, V. 29, 1999, pp. 201–208.
27. Bezerra, E.M.; Joaquim, A.P.; Savastano, Jr. H.; John, V.M.; and Agopyan, V., “The
effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement
based composites,” *Cement and Concrete Composites*, V. 28, 2006, pp.555–563.
28. Zheng, Z.; and Feldman, D., “Synthetic fibre-reinforced concrete,” *Progress in Polymer
Science*, V. 20, 1995, pp. 185-210.
29. Martínez-Ramírez, S.; Puertas, F.; and Blanco, M.T., “Carbonation process and properties
of a new lime mortar with added sepiolite,” *Cement and Concrete Research*, V. 21, Nº 1,
1995, pp. 39-50.

Figure captions

- 1
- 2
- 3
- 4 Figure 1. Procedure to study the effect of sepiolite on flocculation.
- 5
- 6 Figure 2. Flocculation, deflocculation and reflocculation of different quantities of a) sepiolite A
- 7 and b) sepiolite B.
- 8
- 9
- 10 Figure 3. Calculation of the evolution, deflocculation and reflocculation indexes.
- 11
- 12 Figure 4. Evolution, deflocculation and reflocculation index for different doses of a) sepiolite A
- 13 and b) sepiolite B.
- 14
- 15
- 16 Figure 5. Stress-Strain curves of the composite reinforced with and without PVA and sepiolite
- 17 (Note: 1 in. = 25.4 mm).
- 18
- 19
- 20
- 21 Figure 6. Effect of the addition of sepiolite on modulus of rupture.
- 22
- 23 Figure 7. Effect of the addition of sepiolite on limit of proportionality.
- 24
- 25
- 26 Figure 8. Effect of the addition of sepiolite on specific energy.
- 27
- 28 Figure 9. Effect of the addition of sepiolite on modulus of elasticity.
- 29
- 30 Figure 10. Effect of the addition of sepiolite on bulk density.
- 31
- 32 Figure 11. Effect of the addition of sepiolite on water absorption.
- 33
- 34
- 35 Figure 12. Effect of the addition of sepiolite on permeable void volume.
- 36
- 37 Figure 13. Chord size distribution of sepiolite particles in suspension in Ca(OH)_2 saturated water:
- 38 a) before flocculation b) after flocculation.
- 39
- 40
- 41
- 42
- 43
- 44
- 45
- 46
- 47
- 48
- 49
- 50
- 51
- 52
- 53
- 54
- 55
- 56
- 57
- 58
- 59
- 60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Table captions

Table 1. Composition of studied fiber-cement mix.

Table 2. Properties of fibers.

For Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Table 1-Composition of studied fiber-cement mix

<i>Raw materials</i>	<i>MI (%)</i>	<i>MI-A (%)</i>	<i>MI-B (%)</i>	<i>M2 (%)</i>
Cellulose	3.20	3.16	3.16	5
ASTM II Cement	91.00	89.88	89.88	91
Microsilica	4.00	3.96	3.96	4
PVA	1.80	1.77	1.77	0
Sepiolite A	0	1.25	0	0
Sepiolite B	0	0	1.25	0

For Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Table 2-Properties of fibers

<i>Fiber type</i>	<i>Diameter, in. (mm)</i>	<i>Length, in. (mm)</i>	<i>Density, lb/in³. (g/cm³)</i>
Pinus Kraft	$9.8 \cdot 10^{-3}$ (0.025)	0.04 (1.13)	0.037 (1.04)
PVA	$9.1 \cdot 10^{-4}$ (0.023)	0.24 (6.00)	0.047 (1.30)

For Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

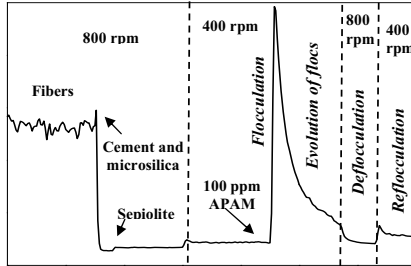


Fig. 1-Procedure to study the effect of sepiolite on flocculation.

Peer Review Only

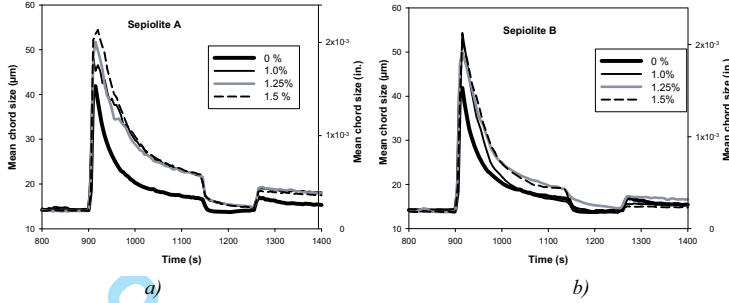


Fig. 2- Flocculation, deflocculation and reflocculation of different quantities of a) sepiolite A and b) sepiolite B.

Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

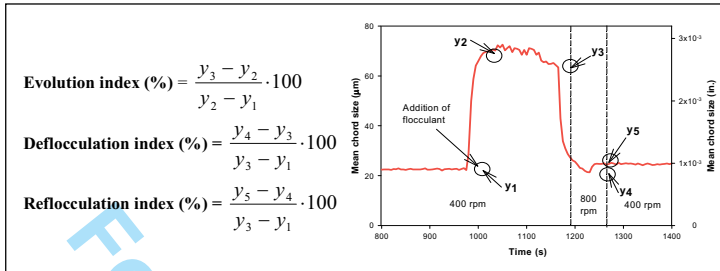


Fig. 3- Calculation of the evolution, deflocculation and reflocculation indexes.

For Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

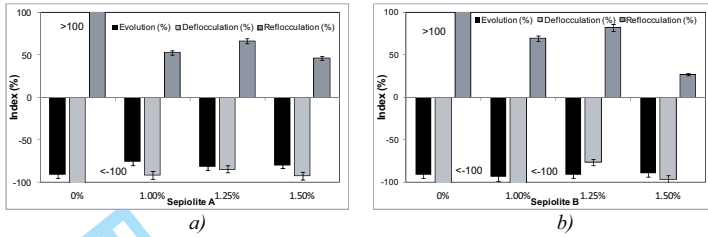


Fig. 4- Evolution, deflocculation and reflocculation index for different doses of a) sepiolite A and b) sepiolite B.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

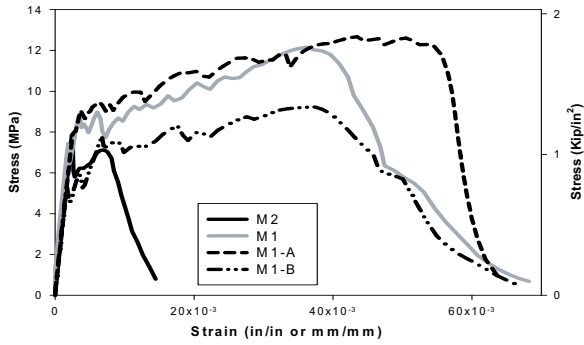


Fig. 5-Stress-Strain curves of the composite reinforced with and without PVA and sepiolite. (Note: 1 in. = 25.4 mm)

For Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

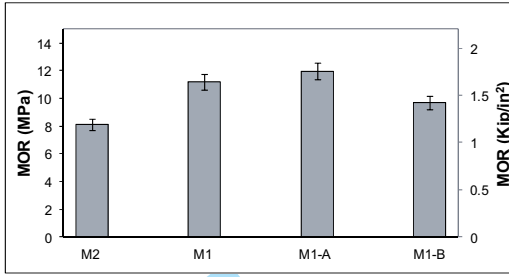


Fig. 6- Effect of the addition of sepiolite on modulus of rupture.

Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

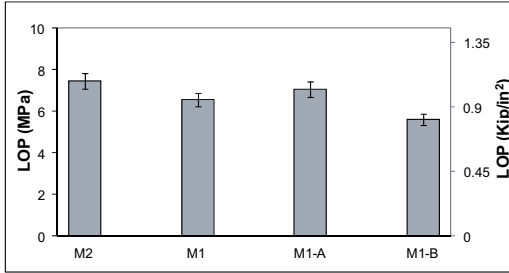


Fig. 7-Effect of the addition of sepiolite on limit of proportionality.

Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

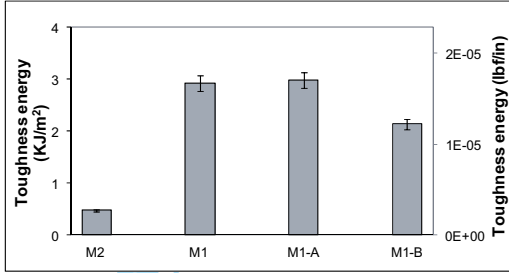


Fig. 8-Effect of the addition of sepiolite on specific energy.

Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

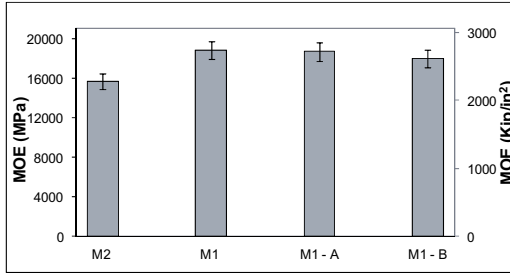


Fig. 9- Effect of the addition of sepiolite on modulus of elasticity.

Peer Review Only

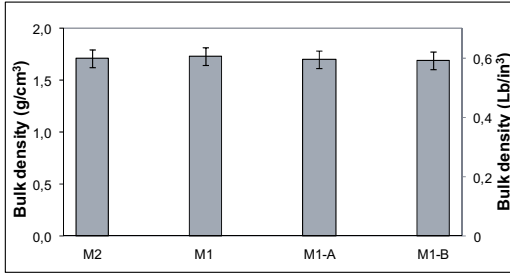


Fig. 10-Effect of the addition of sepiolite on bulk density.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

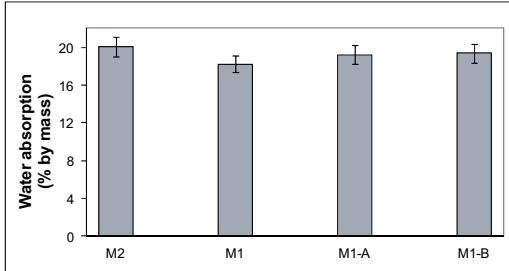


Fig. 11-Effect of the addition of sepiolite on water absorption.

Peer Review Only

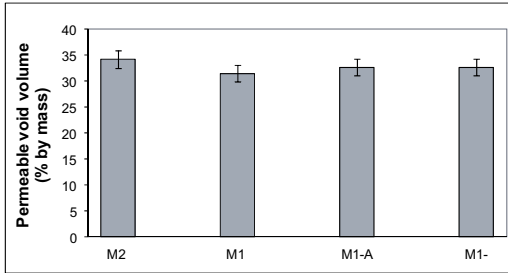


Fig. 12-Effect of the addition of sepiolite on permeable void volume.

Peer Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

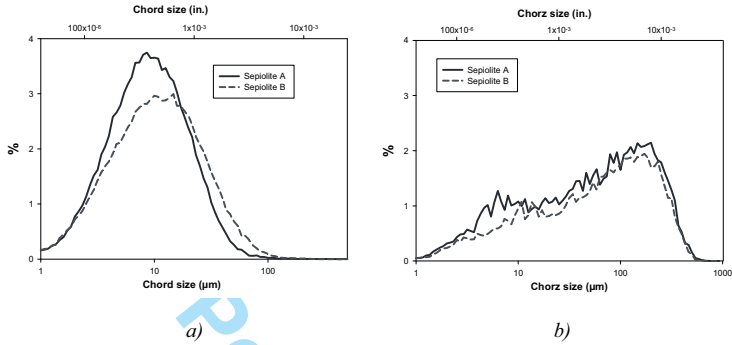
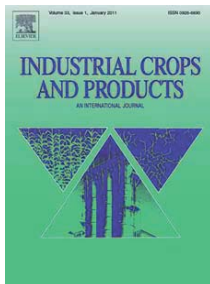


Fig. 13- Chord size distribution of sepiolite particles in suspension in Ca(OH)₂ saturated water: a) before flocculation and b) after flocculation.

Peer Review Only

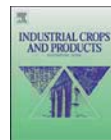


Publicación IV

R. Jarabo, M^a.C. Monte, A. Blanco, C. Negro, J. Tijero.

“Characterisation of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production”.

Industrial Crops and Products 36 (2012) 14– 21.



Characterisation of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production

Rocío Jarabo, M^a Concepción Monte*, Angeles Blanco, Carlos Negro, Julio Tijero

Chemical Engineering Department, Faculty of Chemistry, University Complutense of Madrid, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 June 2011
Received in revised form 20 July 2011
Accepted 23 July 2011
Available online 24 September 2011

Keywords:

Cannabis Sativa L.
Zea Mays L.
Natural fibres
Fibre-cement
Morphological characterisation

ABSTRACT

Nowadays, certain components of non-wood annual plants such as corn stalk and industrial hemp core are considered waste materials or used in low value applications; both by-products have a very low cost. On the other hand, given the large quantities of these materials generated worldwide and their renewable character, it is reasonable to explore new routes for their exploitation. The aim of this paper is to study the potential of both corn stalk (*Zea Mays* L.) and industrial hemp core (*Cannabis Sativa* L.) fibres as a renewable source of cellulose fibres in the production of fibre-cement. For each source of fibres, a number of chemical cooking treatments were studied. The morphological properties of the fibres were determined using a scanning electron microscope and a fibre and pulp morphological analyser. Pulp refining was carried out in a PFI mill to improve the characteristics of the fibres. In the case of corn fibres, different degrees of refining were applied. The fibre flocculation process was investigated using several polyacrylamides. The process was studied by monitoring the chord size distribution in real time by means of a focused beam reflectance measurement probe.

The results indicated that both pulps can be used for the production of fibre-cement, having the two types of pulp morphological similarities with the pine fibres currently used.

Through the flocculation process it was concluded the floc size depends on the length of the fibres.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, there has been a growing interest in the use of natural fibres in composite materials. This is the case of the fibre-cement industry, especially after the use of asbestos as reinforcing fibres was forbidden due to the health problems. Since then, new technologies for the production of fibre-cement using cellulose and synthetic materials as reinforcement fibres have been developed. Among the potential substitutes for asbestos, four types of fibres are distinguished by their importance, namely steel fibres, glass fibres, synthetic fibres and natural fibres.

1.1. Fibre-reinforced cement with steel fibres

They are materials characterised for their high resistance, which increases with the fibre length. However, an excessive length may lead to the formation of kinks in the fibres, reducing the mechanical properties of the resulting material. Steel fibres improve significantly the mechanical characteristics of mortars and concrete, in terms of impact strength and toughness. Tensile strength, flexural

strength, fatigue strength and ability to resist cracking and spalling are also increased (Qi-sheng et al., 2008; Song and Hwang, 2004; Teng et al., 2008).

1.2. Fibre-reinforced cement with glass fibres

The main characteristic of glass fibre-reinforced cement composites is the durability of their fibres in the alkaline environment of cement. The long term properties of glass fibre-reinforced cement composites are the reduction in strength and ductility with time. The poor durability of glass fibre-reinforced cement is generally attributed to: (a) degradation of the fibres by hydroxyl ions from the hydrating cement matrix, (b) precipitation of hydration products, especially calcium hydroxide, and (c) densification of the matrix at the interface (Bentur and Mindess, 1990; Marikunte et al., 1997; Purnell et al., 2000).

1.3. Fibre-reinforced cement with synthetic fibres

The mechanical properties of materials from synthetic fibre-reinforced cement depend largely on the properties of the individual fibres. Several types of fibres have been tested as reinforcement, among which acrylic, aramid, carbon, nylon, polyester, polyethylene and polypropylene fibres. The improvement in the

* Corresponding author. Tel.: +34 913 944 245; fax: +34 913 944 243.
E-mail address: cmonte@quim.ucm.es (M.C. Monte).

properties achieved through synthetic fibre-reinforced cements varies, for example, carbon fibres have been used as fillers in cement matrix composites to improve both mechanical and electrical behaviours as well as the electromechanical and electromagnetic behaviours. They can be used in cement together with steel fibres, as the addition of short carbon fibres to steel fibre-reinforced mortar increases the fracture toughness of the interfacial zone between steel fibres and the cement matrix (Guan et al., 2006; Jingyao and Chung, 2001; Laukaitis et al., 2009; Song et al., 2005; Wang et al., 2008).

1.4. Fibre-reinforced cement with natural fibres

In recent years, considerable efforts have been made to develop natural fibre-reinforced cement composites for affordable infrastructures: from plants, minerals and/or animals. However, the long-term durability of natural fibre-reinforced composites may be limited due to their high permeability and lack of resistance to crack growth, particularly vegetable with fibres obtained from agricultural by-products (Angelini et al., 2000; Savastano et al., 2009). Vegetal fibres as bagasse from sugar cane, bamboo and coconut fibres may be used as an alternative material due to their biodegradability, low specific mass, low cost and availability (Guimarães et al., 2009).

Detailed knowledge of the fibre morphology is necessary to evaluate its potential application and the product quality (Bartl et al., 2004; Oksanen et al., 2000).

On the other hand, flocculation processes are of great importance in the actual manufacture of fibre-cement, because they affect the formation of plaque, the retention of solids and the drainage of the suspension (Fuente et al., 2010). The flocculants used are generally anionic polyacrylamides with high molecular weight and low-medium electrical charge that induce flocculation by bridges (Jarabo et al., 2010a; Negro et al., 2005, 2006a).

In this paper, fibres from agricultural residues, specifically *Zea Mays* L. and *Cannabis Sativa* L., have been characterised morphologically to evaluate their potential application as alternative sources of cellulose as reinforcement fibre in fibre-cement manufacturing. For this application the most important properties are morphological characteristics (length, width and presence of microfibrils) and the content of fine particles. These properties have been compared with those of pine fibres commonly used in fibre-cement manufacture (Silva et al., 2008).

Moreover, the refining of these fibres has been also studied due to its effects on internal and external fibrillation, fines formation, fibre shortening and fibre curling or straightening, which favours the bonding with the cement particles (Gil et al., 2009; Sain and Fortier, 2002; Vidal et al., 1999).

The select the most efficient pulp suspension, the flocculation and floc properties of the different pulp suspensions with anionic and cationic polyacrylamides were studied by a focused beam reflectance measurement technique (FBRM), whose evolution enables to monitor flocculation.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The raw materials used in this study were corn stems (*Z. Mays* L.) and industrial hemp straws (*C. Sativa* L.). As reference, unbleached pine kraft pulp refined at 35° SR was used. Tables 1 and 2 show the cooking conditions applied to obtain both the hemp and corn pulps by an Organosolv process using ethanolamine and ethanol as solvents, respectively (Akgul and Tozluoglu, 2010; Anatoly and Pereira, 2005; Pan et al., 2006).

Table 1
Cooking conditions of hemp using ethanolamine.

	Ethanolamine (%)	Time (min)	Temperature (°C)
Pulp A	40	30	155
Pulp B	40	60	170
Pulp C	50	60	170
Pulp D	60	90	185

An anionic polyacrylamide (APAM) with a high molecular weight of 7.4×10^6 g/mol and a cationic polyacrylamide (CPAM) with a medium molecular weight of 5×10^6 g/mol commonly used in the industrial Hatcheck process were used. They were dissolved in distilled water to prepare solutions with a concentration of 1.5 g/L.

2.2. Methods

2.2.1. Characterisation by a scanning electron microscopy

The morphological characterisation of the fibres was carried out by a scanning electron microscope (SEM), JEOL, mod. JM-6400. Each sample was placed on a cylindrical slide and placed in a vacuum oven for 24 h to be dried. After drying the sample was coated with gold. Then, it was introduced in the SEM and was visualised with a magnification of 100, 500 and 1500 (Li et al., 2009).

2.2.2. Characterisation by a morphological analyser

The morphological characterisation of fibres was performed using a fibre and pulp morphological analyser, Morfi, V7.9.13.E (Techpap, France). The parameter limits to measure these fibres were set as follows: length between 100 and 6000 μ m and for the width, between 5 and 75 μ m. The morphological performed through the equipment is based on characterisation an image analysis system, consisting of a diode that emits unpolarised light. Imaging is performed until the equipment counts 5000 fibres, which is the optimum value for subsequent statistical analysis using a computer software. The final results are obtained both numerically and graphically. The samples were analysed using a specific program to determine different parameters of the fibres and pulps (Jarabo et al., 2010b; Moral et al., 2010).

The samples for morphological characterisation were prepared by adding 1 g of dry corn or hemp to 600 mL of water and homogenising in an ENJO-model 692 lab disintegrator.

The characterisation was done in duplicate. The average values of the two measurements are shown. Although a large number of parameters are measured by this equipment, the parameters selected for the comparison of the different raw materials were the length and the width of fibres, percentage of microfibrils and fines number.

2.2.3. Characterisation by Focused Beam Reflectance Measurement

The flocculation of the different pulps prepared was studied using a commercial FBRM-M500L, S400 IP 14/206 manufactured by Mettler Toledo, Seattle, USA.

The FBRM device measures the chord length distribution in real time over a wide range of solid concentrations in the suspension. A laser beam is projected through the probe and focused on the focal

Table 2
Cooking conditions of corn using ethanol.

	Ethanol (%)	Time (min)	Temperature (°C)
Pulp 1	40	60	165
Pulp 2	55	90	165
Pulp 3	60	60	185
Pulp 4	70	120	185

Table 3
Revolutions number of each corn pulp.

Pulp	Revolutions number
40% ethanol	0–500–1500–2000–5000
55% ethanol	0–500–1500–2000–5000
60% ethanol	0–500–1000–1500–2000
70% ethanol	0–250–500–1000–1500

point by means of a rotating lens. The focal point describes a circular path on a 20 μm plain outside the surface of the probe, immersed into the suspension, at high rotation speed (2000 rpm). Every time a particle in suspension crosses the circular line circumscribed by the focal point, light is reflected from the surface of the particle and it reaches the detector. A computer calculates the chord length of the particle on the basis of the reflectance time and focal point speed. Each measurement provides a particle chord length distribution representative of the size and shape of the population of particles in the suspension. The flocculation process of the fibres and fillers in the manufacture of cement, allows the real-time monitoring of all processes involving a change in particle size. The addition of flocculant allows observing the changes that occur in the solution during the flocculation process (Blanco et al., 2002; Negro et al., 2006b).

In a typical trial, the probe was immersed in 400 mL of fibre suspension, prepared with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated water and stirred at 800 rpm. After 6 min, the stirring intensity was reduced to 400 rpm and maintained for 2 min, after which 100 ppm of PAM were added to induce the floc. The evolution of the flocs was subsequently studied at 400 rpm for 4 min.

2.2.4. Refining process

The refining process of corn stalks fibres was carried out under controlled conditions, using the PFI mill (ISO 5264/2–2003). The industrial hemp core was not refined due to its high hardness. The refining of corn residue pulp was performed in three stages:

Disintegration of the pulp by means of a lab disintegrator ENJO model 692 according to ISO 5263 and ISO/DP 625: 30 g of dried pulp were disintegrated in 2 L of water to obtain a final pulp consistency of 1.5%. It was programmed to disintegrate at 9000 rpm.

Pulp refining was performed by a PFI mill at 10% consistency according to ISO 5264/2. The revolutions number applied in each corn pulp is summarised in Table 3.

The degree of pulps refining was measured using a Canadian Standard Freeness (CSF), according to ISO 5267/2.

3. Results and discussion

3.1. Morphological characterisation

Each fibre sample was characterised by duplicate. The variability of the morphological parameters (RSD) was determined by Eq. (1) (Spiegel, 1993).

$$\text{RSD} (\%) = \left[\frac{X_i - X_{\text{average}}}{X_{\text{average}}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Where RSD is the variability of the parameter (%); X_i represents the measured value; and X_{average} represents the mean value of the two measurements. Length and width measurements showed less than 0.5% of variability and microfibrils and fines number measurements around 2%.

3.1.1. Hemp core

The morphological characterisation results of hemp core and pine pulps, obtained by Morfi are shown in Table 4.

Table 4
Morphological characterisation of hemp pulps at different cooking conditions and pine pulp.

Pulp	A	B	C	D	Pine
Length weighted in length (μm)	509	500	497	483	1130
Average width (μm)	23.4	21.5	21.5	21.1	25.5
Microfibrils (%)	1.2	1.3	1.4	1.6	1.6
Fines number	9324	9910	7973	7683	49,192

The length and the width of hemp fibres are very similar to each other, but a slight decrease in the value of these parameters was observed when cooking conditions were harsher. The most important factors affecting these parameters are temperature and time since the ethanolamine concentration is constant (Pulp A and B) and the morphological parameters will change (Tables 1 and 4). Hemp fibres were shorter than pine fibres in all cases. However, the value of hemp fibres width was similar to pine fibres when cooking conditions were milder.

The quantity of microfibrils in the processed hemp samples increased when cooking conditions were harsher. This increase in the percentage of microfibrils improves the cross linking with other fibres, and consequently, the mechanical properties of the final material. The microfibrils percentage of the fibres of pulp D (harsher cooking conditions) became similar to that in pine fibres.

In the case of fines number, the most influencing factor is the concentration used in the cooking process. Pulps A and B were obtained using the same ethanolamine concentration. It was observed that the number of fines was practically the same in both cases. An increase in the concentration of ethanolamine implied a reduction in the fines number. The number of fines in pine pulp was very high compared to hemp pulps. A higher number of fines improves retention in the formation of fibre–cement but reduces the resistance (Fuente et al., 2010).

Fig. 1 shows photographs of hemp fibres, obtained by SEM at different cooking conditions shown in Table 1. It was observed that the degree of deterioration in the fibres structure was greater at more aggressive cooking conditions. The deterioration of the fibres can be observed in the breaking of the structure due to the holes produced in the fibre and they are visible only in pulps C and D, pulps obtained by more aggressive cooking conditions.

3.1.2. Corn stalk

The morphological characterisation results from corn pulps are shown in Table 5.

In this case, when cooking conditions were harsher, the length of corn fibres was larger but the percentage of microfibrils decreased. These results are contrary to those expected and may be due to the union of microfibrils, which produces agglomerated fibres which are consequently longer.

The width of corn fibres, as in the case of hemp fibres, was narrower when cooking conditions were harsher. The width of corn fibres for pulp 4 was similar to pine fibres when cooking conditions were harsher.

In the case of fines number, the main factor affecting was observed to be the temperature. When cooking temperature was lower, the fines number of corn pulps 1 and 2 was lower. When

Table 5
Morphological characterisation of corn pulp at different cooking conditions.

Pulp	1	2	3	4	Pine
Length weighted in length (μm)	529	702	714	734	1130
Average width (μm)	33.2	33.4	28.7	27.5	25.5
Microfibrils (%)	1.5	1.4	1.3	1.3	1.6
Fines number	42,938	28,766	63,726	55,299	49,192

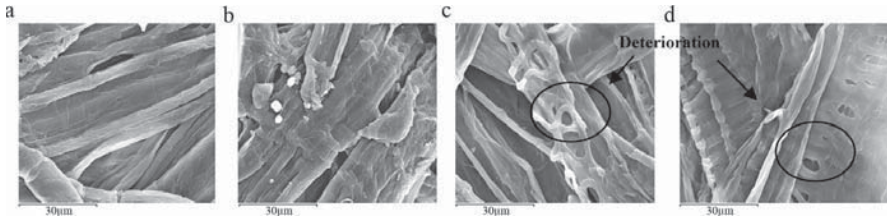


Fig. 1. Hemp images obtained by SEM with an increase of 1500. Fibres from: (a) pulp A, (b) pulp B, (c) pulp C, and (d) pulp D.

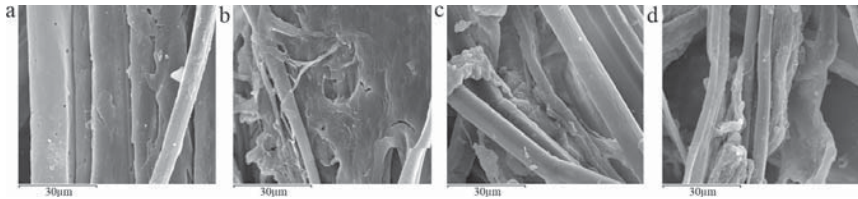


Fig. 2. Corn image by SEM with magnification 1500. Fibres from: (a) pulp 1, (b) pulp 2, (c) pulp 3, and (d) pulp 4.

cooking temperature was increased in corn pulps 3 and 4, the fines number increased. Comparing pulps cooked at the same temperature, pulps 1 and 2 (165 °C), and pulps 3 and 4 (185 °C) the fines number decreased when the concentration of ethanolamine and cooking time were increased. Fines number in corn pulps was much higher than in hemp pulps. The value of fines number of corn pulp 1 was similar in value to that in pine pulp.

Fig. 2 shows photographs of corn fibres obtained by image SEM. Visually the degree of deterioration of corn fibres was more difficult to identify in the case of corn pulps than in the case of hemp pulps due to the cooking conditions.

3.1.3. Effect of refining on the morphological properties of corn pulp

As mentioned above, hemp pulps could not be mechanically refined due to their hardness. Then, only the effect of refining could be studied in the case of corn pulps. The effect of refining measured in the Canadian standard freeness (CSF), expressed as volume in mL, and the morphological characteristics of corn fibres are shown in Fig. 3. A high CSF value (volume in mL) indicates a low degree of refining.

As expected, the length and width of the fibres decreased when the degree of refining was increased. This may be due to the

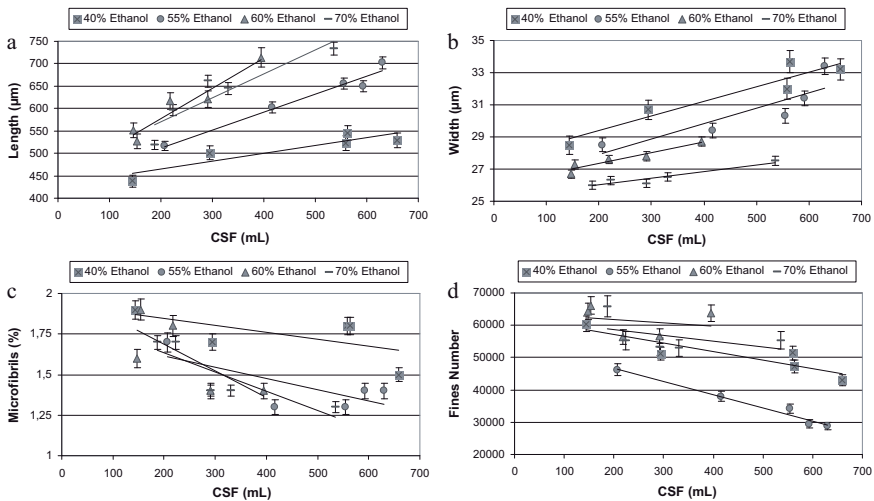


Fig. 3. Effect of refining on morphological characteristics of corn fibres. (a) length, (b) width, (c) microfibrils and (d) fines number.

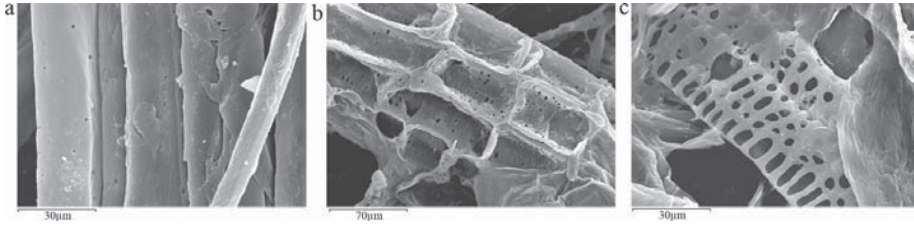


Fig. 4. Corn image by SEM with magnification 1500. Pulp 1: 40% ethanol-60 min-165 °C. (a) Before refining, (b) increased 800 and (c) increase 1500 after refining.

wear experienced by fibres in the refining process, leading to an increase in the fines number and percentage of microfibrils. This increase in percentage of microfibrils enhances the cross linking of fibres, forming a more stable network for the formation of fibre-cement.

Fig. 4 shows SEM images of corn fibres, obtained before and after refining the pulp. It can be observed that the fibres are broken when they are refined (low quantity of volume mL). This confirms that the length and width of the fibres are decreasing, thereby the number of fines increased.

When the concentration of ethanol was increased, the degree of refining achieved in the pulps was higher (using less revolutions, see Table 3), and therefore they had a lower CSF (volume in mL).

For the pulps obtained at high concentrations of ethanol and high cooking temperature (pulps 3 and 4), the refining of fibres with

the PFI required less energy to achieve the same refining achieved in pulp 1 and 2.

Thus, it is better to use pulps obtained at aggressive cooking conditions to obtain a more refined pulp (less volume in mL) using a lower amount of energy in the refining process.

As shown in Fig. 3c, pulp refining produces an external fibrillation of the cells, what allows flexibility and the formation of bridges with other fibres.

3.2. FBRM characterisation

3.2.1. Flocculation trials using hemp core

Fig. 5 shows the flocculation monitored for each hemp pulp with and without flocculant. Mean chord size (μm) is represented versus

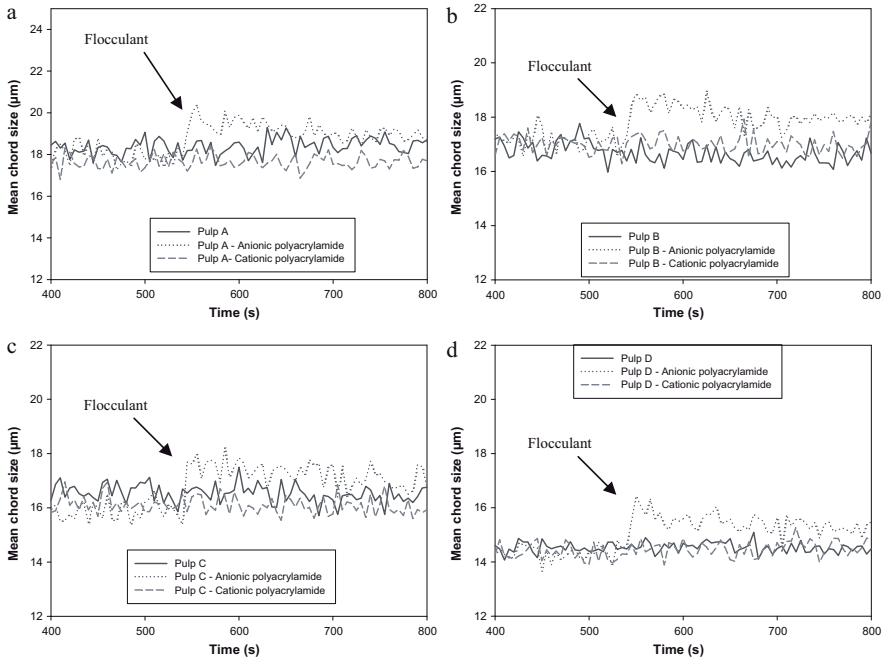


Fig. 5. Mean chord size with and without flocculant in fibres of hemp. (a) pulp A, (b) pulp B, (c) pulp C and (d) pulp D.

time. It is observed that the addition of flocculant led to an increase in the mean chord size.

In general, fibres are themselves flocculated mechanically, so it was difficult to induced flocculation and increase the mean chord size (Jarabo et al., 2010a). The APAM shows better results than the CPAM in all the pulps.

In Fig. 6, the comparison between the different hemp pulps and the pine pulp using APAM is shown. It can be observed that there may be two factors that influencing the fibres mean chord size.

3.2.1.1. Fibres length. When the lengths of the fibres are longer the mean chord size is higher and more flocculation is produced, as it was the case of pulp A (which has the low cooking conditions). The mean chord size decreased each time the fibre length decreased as well.

3.2.1.2. Microfibrils. When the quantity of microfibrils increases the mean chord of the floc decreases and the flocculation is lower.

Then, it can be concluded that the decrease of fibre length and the increase in the percentage of microfibrils lead to a decrease in floc size, what means that flocculation takes place to a lower extent.

Comparing the floc size of hemp fibres with pine fibres it can be observed that the latter present larger sizes due to the length of pine fibres, 1130 μm , compared to that of hemp fibres, the larger of which was found to be pulp A, with a length of 509 μm . Despite this difference with pine fibre, there are similarities between the two pulp types. For example, the width of pulp A fibres and the quantity of microfibrils of pulp D are comparable to those of pine fibres. In

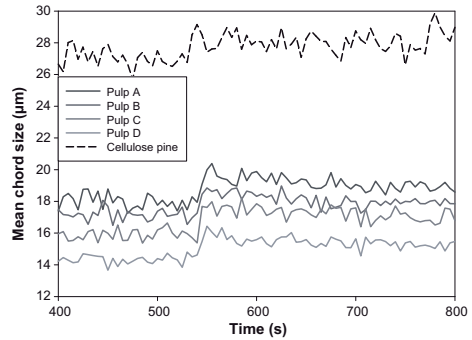


Fig. 6. Mean chord size with anionic polyacrylamide in fibres of hemp and pine.

view of these results, the two above mentioned hemp fibres were selected to study their potential as reinforcement in fibre-cement sheets.

3.2.2. Flocculation trials of corn stalk

Fig. 7 shows the graphs for each corn pulp with and without flocculant.

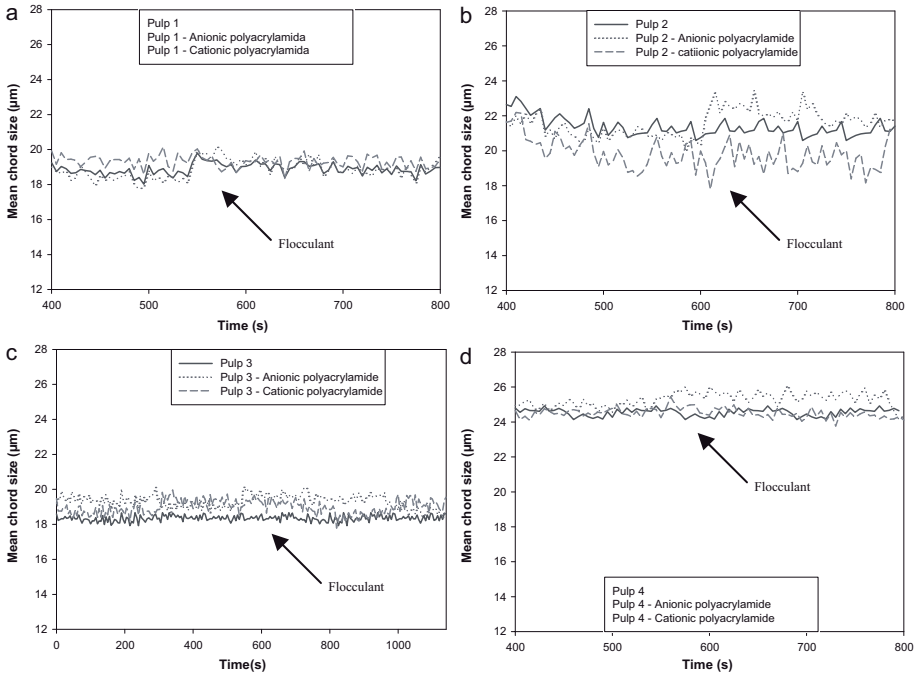


Fig. 7. Mean chord size with and without flocculant in fibres of corn. (a) pulp 1, (b) pulp 2, (c) pulp 3 and (d) pulp 4.

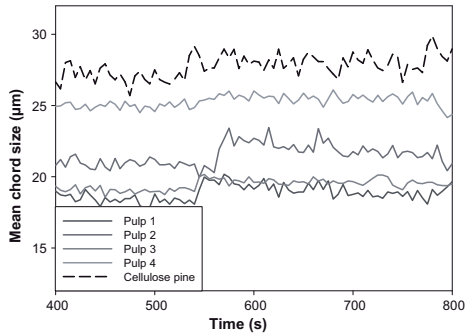


Fig. 8. Mean chord size with anionic polyacrylamide in fibres of corn and pine.

In these pulps, unlike hemp fibres, flocculation was less noticeable when the flocculant was added. The corn fibres are flocculated mechanically too, so it is difficult to induce flocculation (Jarabo et al., 2010a), but there was a small increase in the floc size when APAM is added instead of CPAM.

In this case, the factor influencing the mean chord size was mostly the length and number microfibrils. When the fibres length increased and the microfibrils decreased, the mean chord size increased and, therefore, the size of the floc was greater.

With corn fibres, unlike with hemp, the harsher the cooking conditions employed, the greater the length of the fibres and lower the percentage of microfibrils were. Fig. 8 shows that pulps 1 and 3 reach a similar floc size despite starting from different fibre lengths. Pulps 1 and 3 have smaller floc size than pulp 2. It is concluded, in addition to fibre length, another factor that affecting the floc size of the corn pulp is the “cooking time” of the raw material.

Comparing the mean chord size of corn fibres with pine fibres, it was found that pine fibre flocs had larger size due to the length of pine fibres, 1130 µm, compared with corn fibres. Nevertheless, in this case the difference with the corn pulp 4 (734 µm) is smaller than in the case of hemp fibres (509 µm). Pulp 4 also presented fibre widths and number of fines similar to those of pine pulps. Based on those characteristics pulp 4 was selected to be studied as further a reinforcement material in fibre-cement sheets.

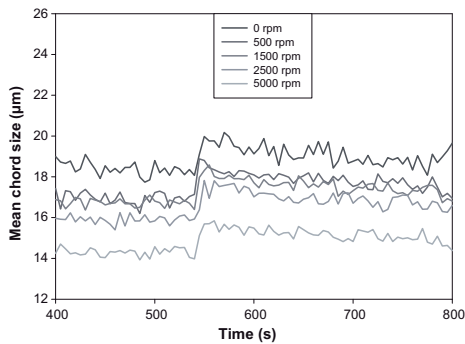


Fig. 9. Mean chord size with anionic polyacrylamide in refined corn pulp 1.

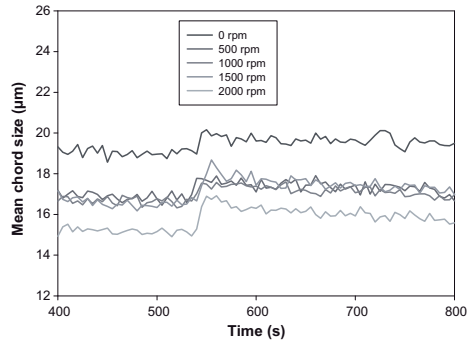


Fig. 10. Mean chord size with anionic polyacrylamide in refined corn pulp 3.

3.2.3. Flocculation trials of corn stalk refining

Figs. 9 and 10 show the results of the flocculation tests carried out with refined corn pulps 1 and 3 respectively.

An important factor regarding the flocculation is the length of the fibres which is directly influenced, as shown in Fig. 3, by the process of refining.

As expected, Fig. 9 shows that pulps obtained at less aggressive cooking conditions (pulp 1) need more energy to be refined process, whereas Fig. 10 shows that the pulp obtained at more aggressive cooking conditions (pulp 4) need less energy in the refining. This factor is very important from the environmental point of view.

4. Conclusions

The selection of suitable cooking conditions to obtain hemp and corn pulps is important for the morphological characteristics of the fibres, and, therefore, for their application in the fibre-cement manufacture.

In the studied conditions, corn fibres are longer and wider than those of hemp. Both types of fibres have similar microfibrils contents, but corn fibres show higher contents of fine elements.

When cooking conditions are aggressive, hemp fibres are shorter, narrower, have more microfibrils percentage and lower number of fines. Hemp fibres and pine fibres have the same width and percentage of microfibrils when cooking conditions are milder.

When cooking conditions are more aggressive, corn fibres are longer, narrower and have a lower microfibrils percentage. Corn fibres and pine fibres have the same width and similar length and fines number when cooking conditions are harsher. The number of fines does not follow a clear trend.

Refining produces defibrillation of corn fibres. Therefore a homogeneous mixture with the appropriate level of defibrillated fibres can be obtained, in suspensions of fibre-cement without affecting retention.

Natural fibres commonly need to be sized to a specific dimension for a particular application. Floc size depends on the length of fibres and, in the specific case of corn fibres, it depends on the cooking conditions.

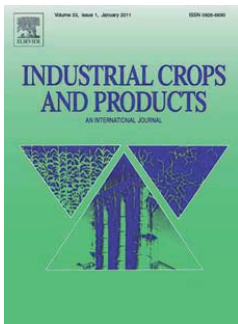
From these results, it may be concluded that the two types of pulps studied can be used as reinforcement fibres for the manufacture of fibre-cement. At certain cooking conditions, the fibres from corn pulps and from hemp pulps can be made so as to have similarities with the pine fibres often used in this industry.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support of the Ministry of Science and Innovation of Spain to the Project CTM2007-66793-C03-03 and for funding the scholarship of Ms Rocío Jarabo in order to accomplish her PhD Thesis. The authors would also like to acknowledge the contribution of the LEPAMAP group of the University of Girona in supplying hemp and corn pulps.

References

- Akgul, M., Tozuoglu, A., 2010. Alkaline-ethanol pulping of cotton stalks. *Sci. Res. Essays* 5, 1068–1074.
- Anatoly, A.S., Pereira, H., 2005. Kinetics of organosolv delignification of fibre crop *Arundo donax* L. *Ind. Crops Prod.* 21, 203–210.
- Angelini, L.G., Lazzeri, A., Levita, G., Fontanelli, D., Bozzi, C., 2000. Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. *Ind. Crops Prod.* 11, 145–161.
- Bartl, A., Mihalyi, B., Marini, I., 2004. Applications of renewable fibrous materials. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 18 (1), 21–28.
- Bentur, A., Mindess, S., 1990. *Fibre Reinforced Cementitious Composites*. Elsevier, London, UK.
- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., Tijero, J., 2002. Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *Can. J. Chem. Eng.* 80 (4), 734–740.
- Fuente, E., Jarabo, R., Moral, A., Blanco, A., Izquierdo, L., Negro, C., 2010. Effect of sepiolite on retention and drainage of suspensions of fiber-reinforced cement. *Constr. Build. Mater.* 24, 2117–2123.
- Gil, N., Gil, C., Amaral, M.E., Costa, A.P., Duarte, A.P., 2009. Use of enzymes to improve the refining of a bleached Eucalyptus globules kraft pulp. *Biochem. Eng. J.* 46, 89–95.
- Guan, H., Liu, S., Duan, Y., Cheng, J., 2006. Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials. *Cement Concrete Compos.* 28, 468–474.
- Guimarães, J.L., Frollini, E., da Silva, C.G., Wypych, F., Satyanarayana, K.G., 2009. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Ind. Crops Prod.* 30, 407–415.
- Jarabo, R., Fuente, E., Moral, A., Blanco, A., Izquierdo, L., Negro, C., 2010a. Effect of sepiolite on the flocculation of suspensions of fibre-reinforced cement. *Cement Concrete Res.* 40, 1524–1530.
- Jarabo, R., Monte, M.C., Blanco, A., Negro, C., Pelach, M.A., Mutje, P., Tijero, J., 2010b. Morphological and physical characterization of agricultural residues as a source of fibres for papermaking. In: XXI TECNICELPA Conference and Exhibition/VI CIADICYP 2010, Lisbon, Portugal, 12–15 October.
- Jingyao, C., Chung, D.D.L., 2001. Carbon fiber reinforced cement mortar improved by using acrylic dispersion as an admixture. *Cement Concrete Res.* 31, 1633–1637.
- Laukaitis, A., Keriene, J., Mikulskis, D., Sinica, M., Sezemanas, G., 2009. Influence of fibrous additives on properties of aerated autoclaved concrete forming mixtures and strength characteristics of products. *Constr. Build. Mater.* 23, 3034–3042.
- Li, Y., Pickering, K.L., Farrell, R.L., 2009. Analysis of green hemp fibre reinforced composites using bag retting and white rot fungal treatments. *Ind. Crops Prod.* 29, 420–426.
- Marikunte, S., Aldea, C., Shah, S.P., 1997. Durability of glass fiber reinforced cement composites: effect of silica fume and metakaolin. *Adv. Cement Based Mater.* 5, 100–108.
- Moral, A., Monte, M.C., Cabeza, E., Blanco, A., 2010. Morphological characterization of pulps to control paper properties. *Cellul. Chem. Technol.* 44 (10), 473–480.
- Sain, M., Fortier, D., 2002. Flax shives refining, chemical modification and hydrophobisation for paper production. *Ind. Crops Prod.* 15, 1–13.
- Negro, C., Blanco, A., Fuente, E., Sánchez, L.M., Tijero, T., 2005. Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fiber cement composites by the Hatschek process. *Cement Concrete Res.* 35, 2095–2103.
- Negro, C., Sánchez, L.M., Fuente, E., Blanco, A., Tijero, J., 2006a. Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspension. *Chem. Eng. Sci.* 61, 2522–2532.
- Negro, C., Blanco, A., San Pio, I., Tijero, J., 2006b. Methodology for flocculant selection in fiber cement manufacture. *Cement Concrete Res.* 28, 90–96.
- Oksanen, T., Pere, J., Paavilainen, L., Buchert, J., Viikari, L., 2000. Treatment of recycled kraft pulps with *Trichoderma reesei* hemicellulases and cellulases. *J. Biotechnol.* 78, 39–48.
- Pan, X., Kadla, J.F., Ehara, K., Gilkes, N., Saddler, J.N., 2006. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 54, 5806–5813.
- Purnell, P., Short, N.R., Page, C.L., Majumdar, A.J., 2000. Microstructural observations in new matrix glass fibre reinforced cement. *Cement Concrete Res.* 30, 1747–1753.
- Qi-sheng, W., Xi-bing, L., Guo-yan, Z., Peng, S., Jin-rui, Y., 2008. Experiment on mechanical properties of steel fiber reinforced concrete and application in deep underground engineering. *J. China Univ. Min. Technol.* 18, 0064–0066.
- Savastano Jr., H., Santos, S.F., Radonjic, M., Soboyejo, W.O., 2009. Fracture and fatigue of natural fiber-reinforced cementitious composites. *Cement Concrete Compos.* 31, 232–243.
- Silva, M.C., Lopes, O.R., Colodette, J.L., Porto, A.O., Rieumont, J., Chaussey, D., Belgacem, M.N., Silva, G.G., 2008. Characterization of three non-product materials from a bleached eucalyptus kraft pulp mill, in view of valorising them as a source of cellulose fibres. *Ind. Crops Prod.* 27, 288–295.
- Song, P.S., Hwang, S., 2004. Mechanical properties of high-strength steel fiber-reinforced concrete. *Constr. Build. Mater.* 18, 669–673.
- Song, P.S., Hwang, S., Sheu, B.C., 2005. Strength properties of nylon- and polypropylene-fiber-reinforced concretes. *Cement Concrete Res.* 35, 1546–1550.
- Spiegel, M.R., 1993. *Estadística*. Mc Graw Hill, ISBN 84-7615-562X.
- Teng, T.L., Chu, Y.A., Chang, F.A., Shen, B.C., Cheng, D.S., 2008. Development and validation of numerical model of steel fiber reinforced concrete for high-velocity impact. *Comput. Mater. Sci.* 42, 90–99.
- Vidal, T., Colom, J.F., Gutiérrez, J., López, D., Torres, A.L., 1999. Modifications of fibre and paper properties in secondary fibres by cellulases and hemicellulases. In: 27th EUCEPA Conference, Crossing the Millennium Frontier Emerging Technical and Scientific Challenges, Grenoble, October 11–14, pp. 195–198.
- Wang, C., Li, K.Z., Li, H.J., Jiao, G.S., Lu, J., Hou, D.S., 2008. Effect of carbon fiber dispersion on the mechanical properties of carbon fiber-reinforced cement-based composites. *Mater. Sci. Eng. A* 487, 52–57.

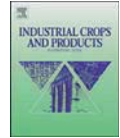
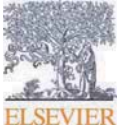


Publicación V

R. Jarabo, E. Fuente, M.C. Monte, H. Savastano Jr., P. Mutjé, C. Negro.

"Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties".

Industrial Crops and Products 39 (2012) 89– 96.



Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties

R. Jarabo^a, E. Fuente^a, M.C. Monte^{a,*}, H. Savastano Jr.^b, P. Mutjé^c, C. Negro^a

^a Chemical Engineering Department, Complutense University of Madrid, Avda. Complutense s/n, Madrid 28040, Spain

^b Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Avenida Duque de Caxias Norte, 225, 13635-900 Pirassununga, SP, Brazil

^c Grup LEPAMAP, Universitat de Girona, Avd. Lluís Santaló S/N, 17071 Girona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 November 2011

Received in revised form 9 February 2012

Accepted 14 February 2012

Keywords:

Fiber-cement
Pulping conditions
Hemp core
Agricultural wastes
Flocculation

ABSTRACT

The aim of this paper is to study the feasibility of using cellulose fibers obtained from an agricultural waste, hemp core (*Cannabis Sativa* L.), through different new environmental friendly cooking processes for fiber-cement production. The physical and mechanical properties of the fiber reinforced concrete, which depend on the nature and morphology of the fibers, matrix properties and the interactions between them, must be kept between the limits required for its application. Therefore, the morphology of the fibers and how its use affects the flocculation, retention and drainage processes in the fiber-cement manufacture, and the mechanical and physical properties of the fiber-cement product have been studied.

The use of pulp obtained by means of the hemp core cooking in ethanalamine at 60% concentration at 180 °C during 90 min resulted in the highest solids retention and the best mechanical properties among the studied hemp core pulps.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of agricultural wastes as reinforcement of composite materials is one of the most important targets in today's materials research (Ahankari et al., 2011; Ashori and Nourbakhsh, 2010; Rabi et al., 2009). The present research is concerned with the use of the wastes from the industrial hemp, *Cannabis Sativa* L., to obtain useful cellulose fibers to manufacture fiber-cement products for roofing.

Industrial hemp is one of the crops having a highest yield among those of temperate zones, being at the same time one of and less intensive ones. It is highly self-compatible what means that it requires crop rotation. Similar to other lignocellulosic fibers, hemp is biodegradable and environmentally friendly (Mutjé et al., 2007). This, together with its high strength and durability and low density, explains the increase in the use of hemp fibers in the manufacture of composite materials (Carver, 1941; Hayo and van der Werf, 2004). The most common material obtained from hemp is its fibers, especially the coarse ones which are extremely strong and durable. As the most valuable fibers are located in the phloem, they must often be separated from the xylem material ("hemp core"), which is considered a waste in the hemp industry (Sedan et al., 2008; Tröedec et al., 2011).

The use of cellulose fibers as reinforcing agents in composite building materials offers many advantages over glass fibers, such as the possibility to manufacture products with low density and good biodegradability (Joshi et al., 2004; Li et al., 2006; Mwaikambo and Ansell, 2003). However, cellulose fibers also have some disadvantages, for instance, they present low modulus of elasticity, high moisture absorption, they decompose in alkaline environments and are susceptible to biological attack, and they have variable mechanical and physical properties (Swamy, 1990). Some of these disadvantages could be overcome using fibers from hemp core with a higher durability than the traditional cellulose fibers from pine and with a specific tensile strength of 0.750 GPa, and specific modulus of elasticity of 60 GPa. These properties make hemp fibers a candidate material with potential as reinforcement fiber (Li et al., 2004).

Many authors have studied the use of hemp fibers as reinforcement for building materials based on cement (Dalmay et al., 2010; Placet, 2009; Sedan et al., 2008; Tröedec et al., 2011). However, the use of hemp core fibers for this purpose has not been yet reported. This research aims to contribute to fill this lack of knowledge.

In general, cell wall polymers and their matrices determine the mechanical and physical properties of natural fibers. In view of this, a number of researchers have reported the chemical composition of natural cellulose fibers and some of them have recommended improving the natural cellulose fiber properties by modifying the cell wall polymers (Golbabaie, 2006; Wielage et al., 2003; Young, 1997). Furthermore, the incorporation of cellulose fibers in a polymer or mineral matrix can involve an interface incompatibility

* Corresponding author at: Chemical Engineering Department, Chemistry Faculty, Complutense University of Madrid, Avda. Complutense s/n, Madrid 28040, Spain. Tel.: +34 91 394 42 45.

E-mail address: cmonte@quim.ucm.es (M.C. Monte).

Table 1
Cooking conditions of hemp core using semi-chemical process.

Pulps	T (°C)	Time (min)	NaOH (%)	Yield (%)
P1	180	90	25	49.1
P2	140	30	15	68.8

Table 2
Cooking conditions of hemp core using organosolv (chemical) process.

Pulps	T (°C)	Time (min)	Ethanolamine (%)	Yield (%)
P3	180	90	60	28.2
P4	155	30	40	53.6

between fibers and matrix, which may be overcome through the chemical pretreatment of fibers, with the aim of modifying either the chemical nature of the fiber surface or the surface properties (e.g., electrostatic charge, conformation of adsorbed polymers). The effect of this treatment is probably a modification of the interactions between the mineral matrix and fibers, which increases the efficiency with which stress is transferred from the matrix to the fiber (Negro et al., 2005; Ouajai and Shanks, 2005).

The process through which fibers are obtained from natural sources determines the properties of the fibers surface and, therefore, it affects the interface matrix–fiber surface. To study the effect of this stage on the final product two different treatments, namely a semi-chemical pulping process and a chemical pulping process, both at different cooking conditions have been applied to obtain the cellulose fibers from the hemp core.

First, a comprehensive study of the morphology of the fibers was carried out (Jarabo et al., 2012); then, the effect of using these fibers on the fiber–cement manufacture process was determined through the study of the flocculation, retention and drainage of the fiber–cement suspensions prepared with the different fibers. Finally, the effect of using the obtained fibers on the physical and mechanical properties of fiber–cement probes was determined.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The raw material used for this study was the hemp core, waste from the culture of *C. Sativa* L. grown in Spain and supplied by the LEPAMAP group.

The hemp fiber is constituted by 43% cellulose, 16% hemicellulose and 8% lignin. Hemp straw is a sub-product in the process to obtain hemp strands from stalk of the plant. This stalk can be separated, or decorticated, into two main components: fibers and core fibers. The initial length of these core fibers lies between 5 and 10 mm (Mutjé et al., 2007; Barberà et al., 2011).

Tables 1 and 2 show the cooking conditions used to obtain hemp pulp by a semi-chemical process and a chemical (organosolv) process employing NaOH and ethanolamine as solvents, respectively, and the yield obtained in each case.

The ethanolamine PA-ACS solution was supplied as a commercial product by Panreac.

Organosolv pulping were performed in a 25-L stainless steel rotator digester with a heat exchanger system and pressure control. The pulping conditions were maintained constant as follows: liquor to solid ratio: 6:1 and digester pressure 5–7 bars. Selected experimental conditions were: solvent concentration, temperature and pulping time.

The pulping with NaOH was carried out in the same digester but with a solution of NaOH having 1.4 g/L of anthraquinone as a catalyzer of the chemical reaction. The cooked pulps were defibered in a hydropulper and screened through a Somerville vibratory flat

Table 3
Composition of the fiber–cement suspensions studied.

Raw materials	Dry weight (%)
Cellulose	5%
ASTM II cement	91%
Microsilica	4%

screen with 0.15 mm slot size; the screened pulp was washed, pressed, crumbled and stored at 4 °C.

The conditions chosen in these tables are the result best from a previous study carried out to optimize these cooking processes for hemp core fibers (Barberà et al., 2011).

Refined unbleached pine Kraft pulps (35 °SR) were used as reference since this pulp is commonly used to provide cellulose fibers in the manufacture of fiber–cement through the Hatschek process.

A Portland cement (type II/AV 42.5) containing 12% fly ash was used for the probes. It is a fine powder with a wide distribution of particle sizes, being the 80% of the particles in the interval from 2 μm to 50 μm.

Microsilica was also used to manufacture of the test probes. The type of microsilica employed was composed of ultra-thin amorphous spheres of SiO₂ with a particle size around 0.5 μm containing small amounts of crystalline quartz (less than 0.5%) as impurities.

The flocculant employed to study the behavior of fiber–cement suspensions and to prepare the fiber–cement probes was an anionic polyacrylamide (APAM) commonly used in the industrial Hatschek process (Negro et al., 2006) with a molecular weight of 7.4×10^6 g/mol and a charge density of 13.4%. The flocculant was dissolved in distilled water to prepare solutions of APAM with a concentration of 1.5 g/L.

The composition of the prepared fiber–reinforced cement slurries is summarized in Table 3. Five fiber–cement slurries were prepared, being the source of cellulose the only difference between them: M1 was prepared using pulp P1 as a source of cellulose fibers, M2 was prepared with P2, M3 with P3, M4 with P4 and the pine Kraft pulp was used to prepare the fiber–cement slurry MR, which was used as a reference.

Although in air curing fiber–cements synthetic fibers (PVA) are normally used due to their capacity to withstand degradation due to environmental conditions, in the present research, no synthetic fibers were used to prepare the probes so as to avoid interferences in the determination of the fiber–cement properties that can be ascribed to the use of cellulose fibers.

2.2. Methods

2.2.1. Density of the fibers

The fiber density was measured using a gas pycnometer (Multipycnometer). Helium was the gas employed because its small atomic radius enables it to enter into crevices and pores approaching 1 Å (10^{−10} m).

Before the measurement, the samples were dried in an oven at 60 °C for 24 h. The volume of each sample was determined five times applying Eqs. (1) and (2) to the pressure and volume values measured:

$$V_p \text{ (cm}^3\text{)} = V_c - V_r \left(\left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right) \quad (1)$$

$$\text{Density (g/cm}^3\text{)} = \frac{W}{V_p} \quad (2)$$

where V_p is the sample volume, V_c is the volume of the sample holder (16.163 cm³), V_r is the reference volume (8.068 cm³), P_1 is the pressure measurement after pressurizing the reference volume (PSI), P_2 is the pressure measurement after including V_c (PSI) and the W is the dry weight of sample.

2.2.2. Morphological characterization of fibers

The morphological characterization of the fibers was carried out using a fiber and pulp morphological analyzer, Morfi, V7.9.13.E (Techpap, France).

This characterization is based on an image analysis system, consisting of a diode that emits unpolarized light and a micro-camera. Imaging is performed until the equipment counts 5000 fibers, which is the optimum value for subsequent statistical analysis, which is performed using a computer software. The images were analyzed using a specific program to determine different parameters of the fibers and pulps: fibers, arithmetic length, length weighted in length, average length weighted in area, average width, coarseness, number of microfibrils and fines length.

Fines are generated mainly during the beating stage when the pulps were defibered. There are differentiated from the fibers by their dimensions. The equipment was programed to consider fiber length values between 100 and 10,000 μm , width between 5 and 75 μm , fines length below 100 μm and width below 5 μm (Jarabo et al., 2012; Moral et al., 2010).

The samples for morphological characterization were prepared by adding 1 g of dry fibers to 600 mL of water and homogenizing the suspension in a laboratory disintegrator ENJO-692. The characterization was done in duplicates.

2.2.3. Flocculation of fiber-cement suspension

A commercial focused beam reflectance measurement probe (FBRM) M500L, manufactured by Mettler Toledo, USA, was employed to monitor the flocculation process and to determine the properties of the flocs. The FBRM device measures the chord length distribution on real time over a wide interval of solid concentrations. A laser beam is generated by a diode and focused on a focal point in the plane next to the external surface of the probe window, which is inside the suspension. The focal point describes a circular path at a constant speed of 2000 m/s due to the rotation of the focusing lens. When a particle intercepts the focal point path, the reflected light reaches the detector through the probe and the optical fiber. The detector receives light pulses. A chord length of the intercepting particle is determined as the product of the time duration of the light pulse by the linear speed of the focal point movement. Thousands of particles can be measured each second. In this way, a chord length distribution is obtained from the light pulses received during the measurement time (set in 5 s in this case). Each distribution is a function of the size and shape of particles in suspension. The evolution of the chord size distribution reflects the aggregation or dispersion of particles. Many statistical parameters can be calculated from the distribution to follow its evolution, e.g., the mean chord size and the total number of counts measured per second (Blanco et al., 2002; Hubbe, 2007; Kerekes and Schell, 1992; Negro et al., 2007).

In the present study, the flocculation trials were carried out immersing the probe in a 400 mL fiber-cement suspension, prepared with water saturated in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and stirred at 800 rpm. After 10 min, stirring intensity was reduced to 400 rpm. 100 ppm of APAM was added 5 min later, to induce flocculation, and the evolution of the flocs was studied at 400 rpm for 4 min. After that, the stirring intensity was increased to 800 rpm to break down the flocs formed (deflocculation) for 2 min and, finally, stirring intensity was reduced again to 400 rpm to induce the reflocculation of the system (Jarabo et al., 2010).

2.2.4. Retention and drainage of fiber-cement suspension

The equipment used for measuring the retention and drainage was a vacuum drainage tester (VDT). It has two jars separated by a barrier: the upper jar keeps the fiber-cement suspensions stirred up to the addition of the flocculant dosage. The second jar contains a mesh in the bottom to carry out the dewatering of the suspension

and it is connected to a vacuum pump and to a probe in which the filtrate is stored and weighted in real time. The final volume of filtrate is measured. In a typical trial, 400 mL of fiber-cement suspension, prepared with water saturated in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, were stirred at 600 rpm during 6 min in the upper jar. Then, stirring intensity was decreased to 300 rpm and, 5 min later 100 ppm of APAM were added. After 15 s of contact time between flocculant and mixture, the stirring was stopped, the barrier was removed and the suspension was drained to the second jar in which an 18 mesh wire was placed. The suspension was drained under vacuum (0.2 atm) through the filter and a computerized balance recorded the mass of drained water over time. The drainage curve was analyzed in order to obtain the drainage rate for the different flocculants. Retention and cake humidity were determined gravimetrically after the analysis of the formed cake (Fuente et al., 2010).

2.2.5. Preparation of fiber-cement probes

Fiber reinforced cement probes were prepared in the laboratory through a slurry vacuum de-watering technique. The matrix materials were added and dispersed in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated water with a solids concentration of 20%. The slurry was transferred to an evacuable 200 mm \times 200 mm casting box and a vacuum (\sim 60 kPa gauge) was exerted until excess water was removed and a solid cake was formed. The pad was pressed at 3.2 MPa, so that the rest of the water was removed. After pressing, the plates were sealed in a plastic bag at room temperature. Three pads were prepared in this way for each formulation. After 2 days; the pads were removed from the bags and placed in water. Twenty-six days later, the pads were removed from the water and four 200 mm \times 50 mm flexural test specimens were diamond wet-sawn from each pad. Eight pads were prepared to provide sufficient specimens for the determination of mechanical properties and four pads were prepared for the determination of physical properties.

2.2.6. Mechanical properties of fiber-cement probes

Mechanical tests were performed in the universal testing machine Emic DL-30,000 equipped with 1 kN load cell. A four point bending configuration was employed in the determination of modulus of rupture (MOR), limit of proportionality (LOP), modulus of elasticity (MOE) and specific energy (SE) of the specimens following calculations specified in Eqs. (3)–(6).

A span of 100 mm and a deflection rate of 0.5 mm/min were used in the bending test (Savastano et al., 2000). Test data were digitally recorded and reduced using automatic data collection and processing facilities. Eight flexural specimens were tested for each composite formulation.

$$\text{MOR (MPa)} = \left(\frac{L_{\text{MAX}}}{b \cdot h^2} \right) \cdot (S_{\text{down}} - S_{\text{up}}) \quad (3)$$

$$\text{LOP (MPa)} = \left(\frac{L_{\text{LOP}}}{b \cdot h^2} \right) \cdot (S_{\text{down}} - S_{\text{up}}) \quad (4)$$

$$\text{MOE (kPa)} = \text{tg}\alpha \left(\frac{L_{\text{MAX}}}{\delta} \right) \cdot \frac{(S_{\text{down}} - S_{\text{up}})^3}{b \cdot h^3} \quad (5)$$

$$\text{SE (kJ/m}^2\text{)} = \frac{\text{Absorbed energy}}{b \cdot h} \quad (6)$$

where L_{MAX} is the maximum stress, L_{LOP} is the stress at the upper point of the linear portion of the stress-strain curve, $(S_{\text{down}} - S_{\text{up}})$ is the major span, b and h are the specimen width and thickness, respectively, $\text{tg}\alpha$ is the initial slope of the stress-strain curve and δ is the deflection of the composite.

The absorbed energy is the area under the stress-strain curve to the point corresponding to a reduction in carrying capacity to the maximum stress (Tonoli et al., 2010).

The mechanical properties of the probes were measured 28 days after the construction of the sheet.

Table 4
Morphological characterization of pulps.

Process	Semi-chemical		Organosolv		Kraft
	P1	P2	P3	P4	
Fibers					
Fibers ($10^6/g$)	32.0	61.2	45.2	28.5	10.8
Arithmetic length (μm)	356	389	345	352	456
Length weighted in length (μm)	539	574	459	497	1129
Average length weighted in area (μm^2)	583	617	472	526	1344
Average width (μm)	19.2	29.0	24.0	27.3	25.5
Coarseness (mg/m)	0.08	0.40	0.06	0.10	0.18
Microfibrils (%)	1.38	1.66	1.68	1.48	1.62
Fines					
Fines number	13,149	30,470	8947	15,474	49,192
Fines length (%)	25.4	32.7	19.5	25.1	40.3

2.2.7. Physical properties of fiber-cement suspension

Water absorption, bulk density and porosity values at 28 days were obtained from the tested flexural specimens following the procedures specified in ASTM C 948-81 (ASTM C 948-81).

Four specimens were used to determine these properties.

3. Results

3.1. Morphological characterization of pulps

The results of the morphological characterization of hemp core fibers and pulps obtained by both semi-chemical and organosolv process are shown in Table 4. Kraft pine pulp was also characterized for comparison.

It is noticeable that the length of the fibers and fines obtained from the hemp core is much shorter than that of the pine fibers. Therefore, the number the fibers per gram on hemp pulps are higher than that on pine pulp. This could improve their dispersion in the matrix.

P1 and P3, presented lower values of fibers arithmetic length, length weighted in length, average width and coarseness along which lower fines length than those for the pulps P2 and P4. This can be due to the more aggressive cooking conditions used to obtain pulps P1 and P3, which increase the probability of fibers degradation during the process.

Regarding the effect of the process (semi-chemical or organosolv), the organosolv pulps (P3 and P4) had slightly shorter fibers and with lower coarseness than the semi-chemical pulps.

NaOH used in semi-chemical process is well-known to remove amorphous materials, such as hemicelluloses and pectins, from the surface of hemp fibers (Troëdec et al., 2009); this reduces the coarseness of the fibers, which is lower for P1. However, the coarseness of the organosolv fibers is even lower than that of P1. Organosolv process consists of dissolving lignin, extractives, hemicelluloses and pectin in ethanolamine but in such way that they can be used to obtain valuable chemical products. The efficiency of the organosolv process in removing these compounds from the fiber surface is high even when soft cooking conditions is applied.

The percentage of microfibrils is similar in pulps P2, P3 and PR and higher than in the two other pulps. This could increase the interaction among the fibers and the matrix and, consequently, improve the properties of the fiber-cement.

It has been demonstrated that a fiber analyzer (MorFi) can gain quick and reliable results (Bartl and Pico, 2009; Pico and Bartl, 2011).

3.2. Flocculation of fiber-cement mixtures

Fig. 1 shows the evolution of the mean chord size of particles and flocs in cement suspensions.

After 600 s of stirring at 400 rpm, the value of the mean chord size was constant. 900 s after starting the trial, the addition of flocculant to the suspension caused a fast increase in the mean chord size due to the aggregation of particles to form larger flocs. A maximum value of this parameter was reached at 10 or 15 s and then it started decreasing with different rate depending on the stability and strength of the flocs in such hydrodynamic conditions (evolution of flocs). When the stirring was increased to 800 rpm, part of the remaining flocs was broken, thus decreasing the mean chord size (deflocculation). The reflocculation ability of the system is shown by the increase in the mean chord size when the stirring was decreased to 400 rpm again.

It can be observed that the largest maximum mean chord size was reached in the MR suspension. This value, however, is not to different from those reached in suspensions M2 and M4 and the evolution of the mean chord size in these two cases indicates that the flocs formed were more stable than those formed from MR. Moreover, after the deflocculation and reflocculation stages, the mean chord size in M2 and M4 remained larger than in the case of the MR suspension. The maximum mean chord size values reached in M1 and M3 were lower than those reached in the other cases, but after the evolution stage the values obtained were slightly lower than those in MR.

The results indicate that the flocculation process and floc properties are more affected by the cooking conditions than by the cooking reagent used, and that the use of soft cooking conditions favored the formation of larger and more stable flocs when APAM was added to the fiber-cement pulp.

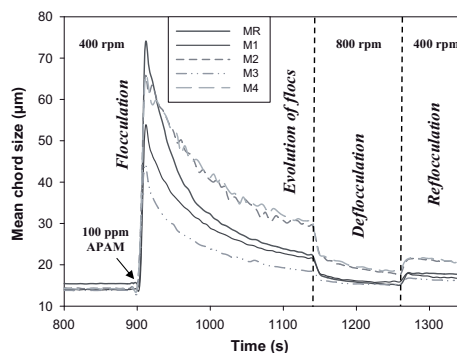


Fig. 1. Evolution of the mean chord size during the flocculation, deflocculation and reflocculation of the fiber-cement suspensions.

Table 5
Retention and humidity of fiber-cement suspensions.

Fiber-cement suspension	Source of fibers	Retention (%)	Humidity (%)
M1	P1	66.5 ± 1.87	46.8 ± 2.05
M2	P2	29.1 ± 4.90	63.7 ± 0.80
M3	P3	64.7 ± 1.57	50.5 ± 0.90
M4	P4	18.5 ± 5.70	64.7 ± 1.33
MR	Unbleached Kraft pine	57.3 ± 2.30	57.9 ± 1.20

3.3. Retention and drainage of fiber-cement suspensions

Fig. 2 shows the drainage curves of the fiber-cement suspensions considered in this research.

Drainage took place in two steps: first, the suspension was filtrated and a cake was formed with a fast water removal, which corresponds to the first part of the drainage curves (linear part with a high slope); secondly, the cake was compressed and thickened and water removal rate decreases toward zero. During the first stage, only the water between flocs was removed, while part of the water inside the flocs was removed during the compression stage. Most of the solids loss with the filtrate takes place during the first stage while the second stage determines the final humidity and the formation properties of the cake. Drainage time can be obtained as the time required to reduce the drainage curve slope to zero.

There are notable differences between the drainage curves of the fiber-cement suspensions containing hemp core fibers and the one for MR. The initial drainage rate was notably affected by the intensity of cooking conditions of the pulp and it took the lowest values for M1 and M3 suspensions. There was no appreciable compression stage in the drainage curves of M2 and M4. The final weight of recovered filtrate was also higher in these cases and in the case of M1.

Table 5 shows that the solids retention was very low when the cake was formed from suspensions M2 and M4, taking its maximum value in the case of suspensions M1 and M3. These values, together with the drainage curves, indicate that most of the mineral solids, were lost with the water drained during the first drainage stage in the case of M2 and M4 with only some of the mineral solids remaining in the cake and the majority of fibers, whose high hygroscopicity explains the high humidity of the cakes formed in these two cases.

These differences can be explained from the chord size distribution of particles in suspension after the flocculation process (Fig. 3) and from the floc properties.

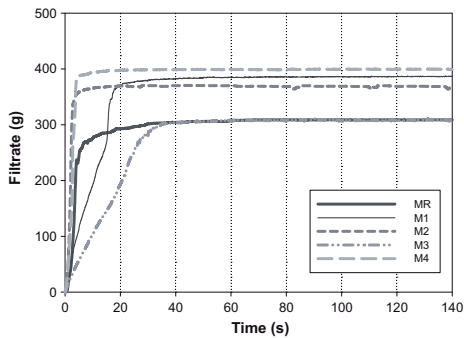


Fig. 2. Drainage curves of the fiber-cement suspensions.

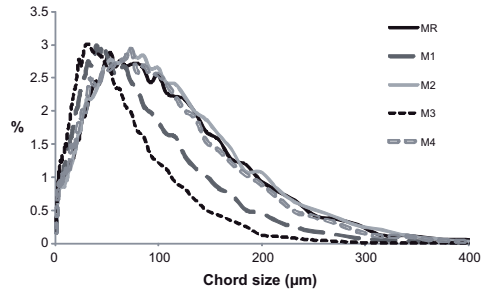


Fig. 3. Chord lengths distribution of the fiber-cement suspensions after the addition of the APAM.

Fig. 3 shows that the chord size distributions of flocculated suspensions M2, M4 and MR were similar, and that the flocs formed were much larger than in the case of M1 and M3. Therefore, the spaces among the flocs are also larger and water can drain very fast. This explains the high initial drainage rate observed by M2, M4 and MR. However, the flocs formed from MR are much weaker than those formed from M2 and M4 and, therefore, they were broken, deformed and compressed by the vacuum forces causing the spaces among the flocs to diminish, which implies a decrease in the drainage rate (compression stage) and a higher retention of mineral solids.

The chord size distributions of M1 and M3 show that there were numerous small flocs and particles present in these suspensions. The spaces among the flocs were, therefore, smaller, what contributes to an increase in the retention of solids, but causes a decrease in the drainage rate. The humidity of the cake decreases when retention increases, and this is due to the higher mineral content of the cake (water absorbed by the mineral particles is much less than water absorbed by the fibers).

3.4. Mechanical and physical properties of the probes

Fig. 4 shows the stress–strain curves of the specimens at 28 days. The curve obtained with MR resulted to be the most similar one to that obtained with M3 is, although it is worth noticing that the maximum elongation before the failure of the probe was higher in the case of M3, while the maximum stress was lower. This mechanical behavior, high elongation and stress reached, and the large area under the curves can be associated with a good array of the fibers and solid particles into the composite. The other probes were more rigid than M3 and MR, as shown by their low strain values.

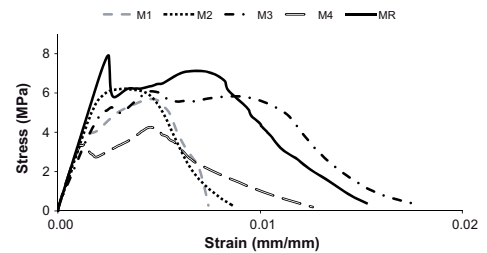


Fig. 4. Stress–strain curves of the composite reinforced with hemp.

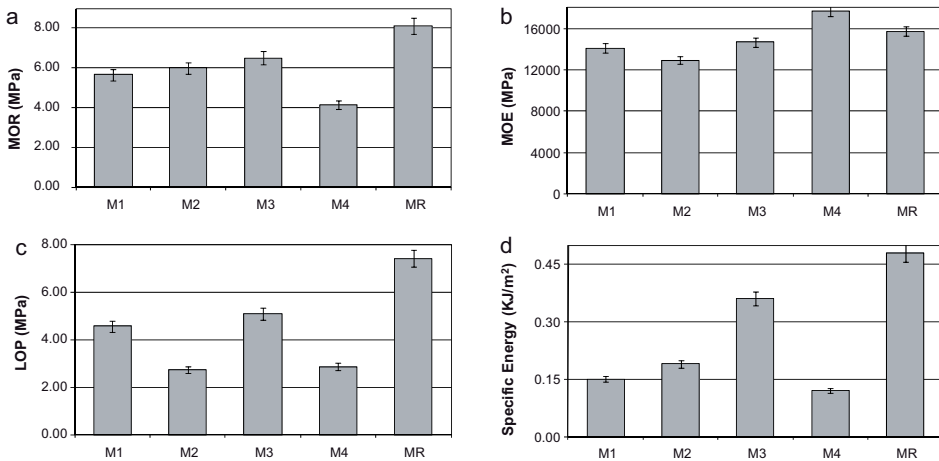


Fig. 5. Effect of the hemp on the mechanical properties: (a) modulus of rupture, (b) modulus of elasticity, (c) limit of proportionality and (d) specific energy.

Therefore, the probes prepared from M3 may be the ones with the best mechanical properties among the fiber-cement probes prepared with hemp core fibers.

Fig. 5 shows the results of the mechanical properties: modulus of rupture, limit of proportionality, elastic modulus and specific energy of the probes of fiber-cement made of hemp pulps with the two applied processes.

These figures show that, among the mixtures with hemp core fibers, M3 yielded the probes with the highest modulus of rupture, limit of proportionality and specific energy, although these values were lower than the values obtained with the reference MR. It is worth pointing out that the fibers used in the preparation of MR were refined fibers. Refining increases the presence of microfibrils and degrade fiber surface, which enhances the interaction among fibers and matrix. Pine fibers and fines lengths are notably greater than those of hemp core fibers and these parameters also have a significant effect on the mechanical properties of the probes. Fines do not contribute significantly to fiber-cement strength but act more as filler and, in most cases, influence negatively the drainage of the suspension (Tonoli et al., 2009).

Furthermore, Fig. 5 shows that the elastic modulus of the probes prepared from M4 were the highest, even higher than the values obtained for the reference probes. This is due to the high value of $tg\alpha$.

A larger number of fibers per gram could be associated with a better distribution of fibers in the matrix and thus fewer loads bearing capability. However, this was not the case when hemp core fiber was used. Despite on the lower number of fibers per gram, the use of pine improved the mechanical properties of the final product and it may be attributed to both the superior fiber quality and the beating process, which produces fibrillation and consequently improved fiber matrix bonding (Savastano et al., 2000).

Despite the large differences observed in mechanical properties, the physical properties (water absorption, bulk density and porosity of the probes) are similar (Fig. 6) between the composites considered. Therefore, they do not explain the effect of the use of fibers from hemp core on the mechanical properties. These effects are probably related to the interaction between the fibers and the matrix.

One of the drawbacks of the use of cellulose in fiber-cement is its ability to absorb moisture from the environment. Due to the hydroxyl and oxygen-containing groups, moisture is retained through hydrogen bonding. This causes a swelling and dimensional change of the fibers affecting the composites.

The water absorption of the probes prepared from M3 and M4 was slightly lower than those from M1, M2 and MR. The main reason for moisture absorption is attributed to hemicelluloses (Golbabaie, 2006), whose removal through the organosolv process was more efficient than those for semi-chemical and Kraft processes.

The results obtained with hemp core and pine fibers fall within the limits of physical and mechanical properties according to the Chilean Standard (Norma chilena NCh186/1-2003) and the Decreto No. 21341-MEIC.

4. Discussion

The effect of using hemp core fibers in the Hatschek process for fiber-cement suspensions and probes is closely related to the fibers morphology and to the flocculation process, which themselves depend on the cooking conditions. The addition of APAM to the fiber-cement suspensions prepared with the pulps obtained at hard cooking conditions (M1 and M3) induced the formation of small flocs (Figs. 1 and 3), which slowed down the drainage process (Fig. 2) and an enhancement of the compression stage due to the lower strength of the flocs. This increased the retention of solids (Table 5), part of them by means of their interaction with the fiber and the other part through blocking the small voids among flocs. This indicates a better performance in mechanical properties of M1 and M3 fiber-cement probes comparing with the fiber-cement suspensions M2 and M4; however, the drainage is affected.

Albeit a high retention solid was obtained for both M1 and M3, the mechanical properties of the probes obtained from M3 were better than those for M1. This can be explained considering the fibers morphology. Although the main effect on the process is related to the cooking conditions, the pulping process affects the percentage of microfibrils, the length, and the coarseness; therefore, it affects the interaction between fibers and matrix and the

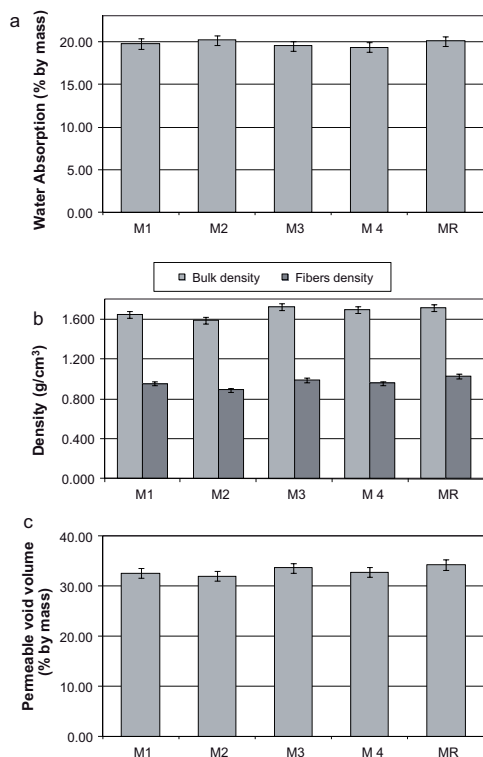


Fig. 6. Effect of the hemp on the physical properties: (a) water absorption, (b) bulk density and (c) permeable void volume.

dispersion of fibers in the matrix. The increase in the number of microfibrils, and the slight decrease in the length and coarseness increase the surface area, which is available for chemical bonding between the fibers and the matrix. This leads to a more homogeneous surface made of cellulose, which will enhance the adhesion between the fibers and the matrix making this fiber-cement probe better formed.

In addition, there are other mechanisms and phenomena that may explain the higher modulus of rupture of M3 probes induced by the increase in the microfibrils:

- At the level of the microfibrils, the longitudinal tension in the fibers could involve not only tensional stresses, but also torsion effects as well. This torsion stress, which initially impedes the tension, could subside or relax as a result of the repeated stress.
- It is also probable that rearrangements and re-orientations of the cellulose microfibrils and/or changes in the crystalline fraction occur in the fibers (Placet, 2009).

5. Conclusions

The novelty of this paper lies in the use of agricultural waste materials, particularly, industrial hemp straw (*C. Sativa* L.), as eco-friendly and renewable source of cellulose fibers in the manufacture

of fiber-cement through new environmentally friendly cooking processes.

The cooking process and cooking conditions used to prepare the pulp from the hemp core determined the feasibility of the use of the pulps obtained as source of fibers for fiber-cement manufacture. Cooking the hemp core in ethanalamine at 60% at 180 °C during 90 min was the optimal pulping process among the options studied for hemp core pulping. These conditions provided the best mechanical properties for hemp core fiber fiber-cement probes. However, a more thorough optimization of the pulping process and pulp conditioning (e.g. refining) based on the effect of fibers on the fiber-cement mechanical properties would be required.

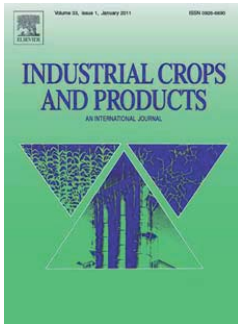
Acknowledgments

The authors are grateful to the Ministry of Science and Innovation of Spain for the financial support to the Project CTM2007-66793-C03-03 and for funding the scholarship of Rocío Jarabo to accomplish her Ph.D. Thesis. This research is part of a collaborative work between the Universidad Complutense de Madrid and the University of Sao Paulo; the authors would like to acknowledge all assistance offered by Mr. Gustavo H.D. Tonoli and Mr. Zaqueu Dias de Freitas at the Laboratory of Rural Construction of University of Sao Paulo, Brazil. Finally, the authors would like to acknowledge the contribution of the LEPAMAP group of the University of Girona in supplying hemp pulps.

References

- Ahankari, S.S., Mohanty, A.K., Misra, M., 2011. Mechanical behaviour of agro-residue reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), (PHBV) green composites: comparison with traditional polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.* 71, 653–657.
- Ashori, A., Nourbakhshi, A., 2010. Bio-based composites from waste agricultural residues. *Waste Manage.* 30, 680–684.
- ASTM (American Society for Testing and Materials), 2000. ASTM C948-81. Standard Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete, West Conshohocken, USA.
- Barberà, L., Pèlach, M.A., Pérez, I., Puig, J., Mutjé, P., 2011. Upgrading of hemp core for papermaking purposes by means of organosolv process. *Ind. Crops Prod.* 34, 865–872.
- Bartl, A., Pico, D., 2009. Characterization of short fibers. *Chem. Eng. Trans.* 17, 741–746.
- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., Tijero, J., 2002. Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *Can. J. Chem. Eng.* 80, 734–740.
- Carver, G.W., 1941. Auto body made of plastics resists denting under hard blows. *Pop. Mech. Mag.* 76 (6).
- Dalmay, P., Smith, A., Chotard, T., Sahay-Turner, P., Gloaguen, V., Krausz, P., 2010. Properties of cellulosic fibre reinforced plaster: influence of hemp or flax fibres on the properties of set gypsum. *J. Mater. Sci.* 45, 793–803.
- Decreto No. 21341-MEIC, 1992. Láminas planas de fibrocemento. Especificaciones. NCR 193:1992. La Gaceta No. 127.
- Fuente, E., Jarabo, R., Moral, A., Blanco, A., Izquierdo, L., Negro, C., 2010. Effect of sepiolite on retention and drainage of suspensions of fiber-reinforced cement. *Constr. Build. Mater.* 24, 2117–2123.
- Golbabaie, M., 2006. Applications of Biocomposites in Building Industry. Department of Plant Agriculture, University of Guelph.
- Hayo, M.G., van der Werf, 2004. Life cycle analysis of field production of fibre hemp, the effect of production practices on environmental impacts. *Euphytica*, 13–23.
- Hubbe, M.A., 2007. Flocculation and redispersion of cellulosic fiber suspensions: a review of effects of hydrodynamic shear and polyelectrolytes. *BioResources* 2 (2), 296–331.
- Jarabo, R., Fuente, E., Moral, A., Blanco, A., Izquierdo, L., Negro, C., 2010. Effect of sepiolite on the flocculation of suspensions of fibre-reinforced cement. *Cem. Concr. Res.* 40, 1524–1530.
- Jarabo, R., Monte, M.C., Blanco, A., Negro, C., Tijero, J., 2012. Characterisation of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production. *Ind. Crops Prod.* 36, 14–21.
- Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S., 2004. Are natural fibres composites environmentally superior to glass fibres reinforced composites? *Compos. Part A* 35, 371–376.
- Kerekes, R.J., Schell, C.J., 1992. Characterization of fiber flocculation regimes by a crowding factor. *J. Pulp Paper Sci.* 18 (1), 32–38.
- Li, Z., Wang, L., Wang, X., 2004. Compressive and flexural properties of hemp fiber reinforced concrete. *Fibers Polym.* 5 (3), 187–197.

- Li, Z., Wang, X., Wang, L., 2006. Properties of hemp reinforced concrete composites. *Compos. Part A* 37, 497–505.
- Moral, A., Monte, M.C., Cabeza, E., Blanco, A., 2010. Morphological characterization of pulps to control paper properties. *Cell. Chem. Technol.* 44 (10), 473–480.
- Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P., 2003. Hemp fibres reinforced cashew nut shell liquid composites. *Compos. Sci. Technol.* 63, 1297–1305.
- Mutjé, P., López, A., Vallejos, M.E., López, J.P., Vilaseca, F., 2007. Full exploitation of *Cannabis sativa* as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Compos. Part A* 38, 369–377.
- Negro, C., Sánchez, L.M., Fuente, E., Blanco, A., 2005. Effects of flocculants and sizing agents on bending strength of fiber cement composites. *Cem. Concr. Res.* 35, 2104–2109.
- Negro, C., Blanco, A., San Pío, I., Tijero, J., 2006. Methodology for flocculant selection in fiber cement manufacture. *Cem. Concr. Res.* 28, 90–96.
- Negro, C., Blanco, A., San Pío, I., Tijero, J., 2007. In-line flocculation monitoring in a Hatschek machine for fiber-cement manufacture. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 38, 26–33.
- Norma Chilena, 2006. Fibrocemento – Planchas – Parte 1: Planchas planas – Requisitos. NCh186/1-2003.
- Ouajai, S., Shanks, R.A., 2005. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polym. Degrad. Stab.* 89, 327–335.
- Pico, D., Bartl, A., 2011. Image analysis for simultaneous determination of spherical and fibrous particles. *Chem. Eng. Trans.* 24, 619–624.
- Placet, V., 2009. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. *Compos. Part A* 40, 1111–1118.
- Rabi, J.A., Santos, S.F., Tonoli, G.H.D., Savastano, H.J., 2009. Agricultural wastes as building materials: properties, performance and applications. In: Cornejo, D.N., Haro, J.L. (Eds.), *Building Materials: Properties, Performance and Applications*. Nova Publishers, Inc., New York, pp. 299–342.
- Savastano, J.H., Warden, P.G., Coutts, R.S.P., 2000. Brazilian waste Fibres as reinforcement for cement-based composites. *Cem. Concr. Compos.* 22, 379–384.
- Sedan, D., Pagnoux, C., Smith, A., Chotard, T., 2008. Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 183–192.
- Swamy, R.N., 1990. Vegetable fibre reinforced cement composites – a false dream or a potential reality? In: Sobral, H.S. (Ed.), *Proceedings, 2nd International Symposium on Vegetable Plants and their Fibres as Building Materials*. Rilem Proceedings 7. Chapman and Hall, London, pp. 3–8.
- Tonoli, G.H.D., Fuente, E., Monte, C., Savastano Jr., H., Rocco Lahr, F.A., Blanco, A., 2009. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre-cement suspensions. *Cem. Concr. Res.* 39, 1017–1022.
- Tonoli, G.H.D., Santos, S.F., Joaquim, A.P., Savastano, J.H., 2010. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. *Constr. Build. Mater.* 24, 193–201.
- Troëdec, M., Peyratout, C.S., Smith, A., Chotard, T., 2009. Influence of various chemical treatments on the interactions between hemp fibres and a lime matrix. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 1861–1868.
- Troëdec, M., Rachini, A., Peyratout, C., Rossignol, S., Max, E., Kaftan, O., Fery, A., Smith, A., 2011. Influence of chemical treatments on adhesion properties of hemp fibres. *J. Colloid Interface Sci.* 356, 303–310.
- Young, R.A., 1997. Utilization of natural fibers: characterization, modification and applications. In: Leao, A.L., Carvalho, F.X., Frollini, E. (Eds.), *Lignocellulosic-Plastics Composites*. USP, Brazil.
- Wielage, B., Lampke, T., Utschick, H., Soergel, F., 2003. Processing of natural fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. *J. Mater. Process. Technol.* 139, 140–146.



Publicación VI

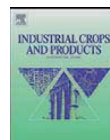
R. Jarabo, M.C. Monte, E. Fuente, S.F. Santos, C. Negro.

"Corn stalk from agricultural residue used as reinforcement fiber in fiber-cement production".
Industrial Crops and Products 43 (2013) 832-839.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Industrial Crops and Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Corn stalk from agricultural residue used as reinforcement fiber in fiber-cement production

R. Jarabo^a, M.C. Monte^{a,*}, E. Fuente^a, S.F. Santos^b, C. Negro^a

^a Chemical Engineering Department, University Complutense of Madrid, Avda. Complutense S/N, Madrid 28040, Spain

^b Faculdade de Zootecnia E Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Avenida Duque De Caxias Norte, 225, 13635-900 Pirassununga, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 July 2012

Received in revised form 11 August 2012

Accepted 26 August 2012

Keywords:

Drainage

Flocculation

Mechanical properties

Physical properties

Zea mays L.

ABSTRACT

In the last few years an increasing high interest has been drawn to the potential use of agricultural waste as raw material to produce structural reinforcement fibers for building materials, due to environmental and economical aspects. Corn is the world's most produced cereal in terms of quantity, what entails the generation of large quantities of waste. Despite this fact, only a few research works concerned with the use of fibers from waste corn stalks in the production of fiber-cement have been published and there is a complete lack of data on the characterization of these fibers.

The objective of this research is to study the feasibility of using fibers obtained from corn stalk as reinforcement fibers in the production of fiber-cement through environmentally friendly cooking methods. This study encompasses the morphological characterization of the fibers and the study of the effects that the use of these fibers has on the flocculation, retention and drainage of the fiber-cement suspensions and on the mechanical and physical properties of the final product.

The results obtained in the tests confirmed the high potential of the corn stalk as a source of fibers for the manufacture of a fiber-cement capable of meeting the requirements of demanding applications.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The commercial use of asbestos fibers in cement paste matrixes began with the invention of the Hatschek process in 1898 (A.C.I.544.1R., 1996). However due to health hazards associated with asbestos, the use of alternative fibers have been investigated in the past years. Natural fibers are considered the most promising replacements for asbestos since they offer distinct advantages such as availability, renewability and low cost (Segetin et al., 2007; Tadas et al., 2011). In line with this argument it is worth mentioning that pine fibers are currently the most common fibers used in the manufacture of fiber-cement for roofing (Bartl et al., 2004; Coutts, 2005; Ismail, 2007). As a result, in the last few years, the knowledge on the use of natural fibers as reinforcement in composites has made a relatively great progress (Savastano et al., 2009; Silva et al., 2010). On the other hand, there has never been such a large demand for fiber resources as the one experienced nowadays (Pappua et al., 2007).

Worldwide development growth has generated unprecedented needs for converted forest products, constituting also the cause of the generation of agricultural wastes from cereal crops in quantities never seen before. In view of this, it is clear that the use of these crops wastes as sources of fibers could be a way to reduce cost and increase the sustainability of many processes (Juárez et al., 2007). The composition and properties of agricultural waste fibers have a significant effect on the properties of cement e.g. hydration and stiffening of Li et al. (2004).

Fiber-cement is mainly used in three major application areas: siding, roofing, and tile backerboard. Cereal straw is used in production of cement-bonded particleboard, which generally incorporates milled wood particles (Wu et al., 2011). Recent research efforts aimed at reinforcing fiber-cement boards with agricultural residues have been focused on preventing the adverse effects of the water soluble constituents of such residues on the hydration and the strength development of cement (Soroushian et al., 2004).

Zea mays L., commonly known as corn, maize and millet is an annual grass plant. Corn is the most produced cereal worldwide, surpassing wheat and rice (Fig. 1). Furthermore, the production of this cereal increases almost every year (FAOSTAT, 2012). The large amounts of wastes generated in the production of this crop, justify the study of this material in different applications (Wu et al., 2011; Yang et al., 2001).

* Corresponding author at: Chemical Engineering Department, U.C.M. Chemistry Faculty, Avda. Complutense s/n, Madrid 28040, Spain. Tel.: +34 91 394 42 45; fax: +34 91 394 42 43.

E-mail address: cmonte@quim.ucm.es (M.C. Monte).



Fig. 1. Mundial production of main cereals.

Corn stalks consist of a pithy core with an outer layer of long fibers. Currently, corn stalks are chopped and used for forage, left on the field, or baled for animal bedding (Youngquist et al., 1993). Research shows that corn stalks can be used in many applications including human consumption and as a source of industrial raw material for the production of oil, alcohol and starch (Muoneke et al., 2007; Yang et al., 2001). It can also be used to make reasonably good particleboard and fiberboard (Chow, 1974; Wu et al., 2011).

There is, however, a remarkable lack of knowledge on the use of wastes from corn stalk in the reinforced fiber-cement. With the purpose of contributing to building up this knowledge, the work described in this paper was aimed to study the effect of the use of the corn stalk as reinforcement fiber in the manufacture of fiber-cement for roofing and on the product properties taking into account the morphology of the fibers and their interactions with the cement suspensions.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The corn stalk used for this study was coming from a culture of *Zea mays* L. grown in Spain and supplied by the LEPAMAP group. The corn stalk was cooked to obtain corn pulp through two different methods: a NaOH–anthraquinone process, consisting of degrading the lignin with NaOH and catalyzed with anthraquinone, and an organosolv process, which employees ethanolamine as solvent.

The cooking conditions are summarized in Table 1. The conditions applied are the ones resulting from a previous optimization study carry out by LEPAMAP group from University of Gerona (Barbera et al., 2011; Mutjé et al., 2008).

Refined unbleached pine Kraft pulps (35 °SR) (PR) were used as reference since these pulps are commonly used to provide cellulose fibers in the manufacture of fiber-cement by the Hatschek process.

Table 1
Cooking conditions of corn stalks using NaOH and anthraquinone and organosolv processes.

Pulps	T (°C)	Time (min.)	NaOH (%)
NaOH and anthraquinone process			
PA	180	90	20
PB	140	30	10
Pulps	T (°C)	Time (min.)	Ethanolamine (%)
Organosolv process			
PC	185	90	60
PD	155	30	40

Table 2
Composition of fiber-cement slurries, yield and Kappa number.

Slurries	MA	MB	MC	MD	MR
Source of fibers	PA	PB	PC	PD	PR
% Fiber	5	5	5	5	5
ASTM II cement (%)	91	91	91	91	91
Microsilica (%)	4	4	4	4	4
Yield (%)	43	69	54	75	–
Kappa number (mL/g) ^a	5.2	4.4	4.4	16.8	25.4

^a Kappa number represents the volume (expressed in mL) of 0.1 N KMnO₄ solution consumed in the oxidation of the lignin contained in a gram of dry pulp.

The flocculant used to study the behavior of fiber-cement suspensions and to prepare the fiber-cement probes was an anionic polyacrylamide (APAM) with a molecular weight of 7.4×10^6 g/mol and a charge density of 13.4%, commonly used in the industrial Hatschek process (Negro et al., 2006). Flocculant was dissolved in distilled water to prepare solutions of APAM with a concentration of 1.5 g/L.

A Portland cement (type II/AV 42.5) containing 12% fly ash was used for the probes. It is a fine powder with a wide distribution of particle sizes, being the 80% of the particles in the interval from 2 μm to 50 μm.

Microsilica was also used to manufacture of the test probes. The type of microsilica employed was composed of ultra-thin amorphous spheres of SiO₂ with a particle size around 0.5 μm containing small amounts of crystalline quartz (less than 0.5%) as impurities.

The compositions of the fiber-cement slurries prepared in this study are summarized in Table 2.

Although the air curing process was used to prepare the probes, no synthetic fibers (PVA) were used in order to enhance the effect of the cellulose fibers in the properties of fiber-cement.

2.2. Methods

2.2.1. Canadian standard freeness (CSF)

The degree of corn stalks pulps refining was measured using a Canadian Standard Freeness (CSF), according to ISO 5267/2.

2.2.2. Characterization by a scanning electron microscopy

The morphological characterization of the fibers was carried out by a scanning electron microscope (SEM), JEOL, mod. JM-6400. Each sample was placed on a cylindrical slide and placed in a vacuum oven for 24 h to be dried. After drying the sample was coated with gold. Then, it was introduced in the SEM and was visualized with a magnification 500.

2.2.3. Morphological characterization of fibers

The fiber and pulp morphology analyzer, Morfi, V7.9.13.E (Techpap, France) was used for the morphological characterization of the different pulps considered in this research according to Jarabo et al. (2012a).

The images are analyzed using a specific program to determine different parameters of the fibers and pulps in 1 g of sample: length weighted in length, average width, coarseness, microfibrils, fines number, etc. The equipment was programmed to consider the parameter limits to measure fiber length values between 100 and 10,000 μm, width between 5 and 75 μm, fines length below 100 μm and width below 5 μm (Jarabo et al., 2012b; Moral et al., 2010).

The samples for morphological characterization were prepared by adding 1 g of dry fibers to 600 mL of water and homogenizing the suspension in a lab disintegrator ENJO-692. The characterization was done in duplicates.

The variability of the morphological parameters (RSD) was determined by Eq. (1).

$$\text{RSD (\%)} = \left[\frac{X_i - X_{\text{average}}}{X_{\text{average}}} \right] \times 100 \quad (1)$$

where RSD is the variability of the parameter (%); X_i represents the measured value; and X_{average} represents the mean value of the two measurements.

2.2.4. Flocculation of fiber-cement suspension

A focused beam reflectance measurement (FBRM) M500L probe supplied by Mettler Toledo, USA, was used to monitor the flocculation process and to determine the floc properties.

The FBRM monitors the chord length distribution of the particles in suspensions *in situ* and on real time. The principle of the measurement and the details of the applied methodology have been described by the authors in previous references (Blanco et al., 2002; Hubbe, 2007; Jarabo et al., 2012a; Kerekes and Schell, 1992; Negro et al., 2006, 2007).

In a typical trial, the probe was immersed in to a 400 mL of fiber-cement suspension, prepared with water saturated in Ca(OH)_2 , stirred at 800 rpm. After 10 min, stirring intensity was reduced to 400 rpm. 100 ppm of APAM was added 5 min later, to induce flocculation and the evolution of the flocs was studied at 400 rpm during 4 min. Then, the stirring intensity was increased to 800 rpm to break down the formed flocs (deflocculation) for 2 min, after which it was reduced again to 400 rpm to induce the reflocculation of the system (Jarabo et al., 2010).

2.2.5. Retention and drainage of fiber-cement suspension

A vacuum drainage tester (VDT) was used to perform the retention and drainage tests. This equipment has two jars separated by a barrier: the upper jar keeps the fiber-cement suspensions stirred up to the addition of the flocculant dosage. The second jar contains a mesh at the bottom to carry out the dewatering of the suspension and it is connected to a vacuum pump and to a probe where filtrate is stored and weighted on real time and the final volume of filtrate is measured (Negro et al., 2005, 2006). In a typical trial, 400 mL of fiber-cement suspension, prepared with water saturated in Ca(OH)_2 , were stirred at 600 rpm during 6 min in the upper jar. Then, stirring intensity was decreased to 300 rpm and after 5 min 100 ppm of APAM was added. After 15 s contact time between flocculant and mixture, the stirring was stopped, the barrier was removed and the suspension was drained to the second jar in which an 18 mesh wire was placed. The suspension was drained under vacuum (0.2 atm) through the filter and a computerized balance recorded the mass of drained water over time (drainage curve). Solids retention and cake humidity were determined by means of the gravimetric analysis of the formed cake (Fuente et al., 2010; Jarabo et al., 2012a).

2.2.6. Preparation of fiber-cement probes

Fiber reinforced cement probes were prepared in the laboratory through a slurry vacuum dewatering technique followed by the pressing technique described in details by Savastano et al. (2000). The cement based composites were molded in plates measuring 200 mm × 200 mm and around 6 mm thick. The matrix materials were added and dispersed in Ca(OH)_2 saturated water with a solids concentration of 20%.

Three pads were prepared for each formulation. After two days the pads were removed from the bags and placed in water. Twenty-six days later, the pads were removed from the water and four 200 mm × 50 mm flexural test specimens were wet diamond sawn from each pad. Eight pads were prepared to provide sufficient specimens for the determination of mechanical properties and four pads

were prepared for the determination of physical properties (Jarabo et al., 2012a).

2.2.7. Mechanical properties of fiber-cement probes

The mechanical tests were performed in the universal testing machine Emic DL-30,000 equipped with 1 kN load cell. A four point bending configuration was employed in the determination of modulus of rupture (MOR), limit of proportionality (LOP), modulus of elasticity (MOE) and specific energy (SE) of the specimens which were obtained by following the calculations specified in Eqs. (2)–(5).

$$\text{MOR (MPa)} = \left(\frac{L_{\text{max}}}{b \cdot h^2} \right) (S_{\text{down}} - S_{\text{up}}) \quad (2)$$

$$\text{LOP (MPa)} = \left(\frac{L_{\text{LOP}}}{(b \cdot h^2)} \right) (S_{\text{down}} - S_{\text{up}}) \quad (3)$$

$$\text{MOE (MPa)} = \frac{tg \alpha (S_{\text{down}} - S_{\text{up}})^3}{b \cdot h^3} \quad (4)$$

$$\text{SE (kJ/m}^2\text{)} = \frac{\text{Absorbed energy}}{(b \cdot h)} \quad (5)$$

where L_{max} is the yield strength, L_{LOP} is the stress at the upper point of the linear portion of the stress-strain curve, $(S_{\text{down}} - S_{\text{up}})$ is the support major span, b and h are the specimen width and thickness respectively measured at the nearest undisturbed location to the region of failure, $tg \alpha$ is the initial slope of the stress-strain curve corresponding to L_{max} .

A span of 100 mm and a deflection rate of 0.5 mm/min were used in the bending test (Savastano et al., 2000). Test data were digitally recorded and reduced using automatic data collection and processing facilities. Eight flexural specimens were tested for each composite formulation.

The absorbed energy is the area under the stress-strain curve to the point corresponding to a reduction in carrying capacity to the maximum stress (Tonoli et al., 2010). The mechanical properties of the probes were measured 28 days after the construction of the sheet (Jarabo et al., 2012a).

2.2.8. Physical properties of fiber-cement suspension

Water absorption, bulk density and porosity values at 28 days were obtained from the tested flexural specimens following the procedures specified in ASTM C 948-81. Four specimens were used to determine these properties.

3. Results and discussion

3.1. Effect of cooking condition on morphological characteristic of pulps

The results of the morphological characterization and the refining degree of corn stalk and pine pulps are shown in Table 3.

The fibers obtained by means of the NaOH-anthraquinone process were longer (677–777 μm) than those obtained by means of organosolv process (650–705 μm) compared with the same cooking conditions. In both process, a slight decrease in the value of length, width and coarseness was observed when cooking conditions were harsher (PA, PC).

The average width of the fiber in PB, PC and PD (29–31 μm) was higher than those in PA (23 μm), and even higher than those in pine pulp (26 μm). The low width of fibers in PA could indicate a chemical degradation of cellulose at harsher cooking conditions. This could also explain the value for PR. This chemical degradation seemed to be less significant when organosolv cooking process is used.

Table 3
Morphological characterization and CSF of corn stalks and pine pulps.

Process	NaOH–anthraquinone	Organosolv		Kraft	
	PA	PB	PC	PD	PR
Canadian standard freeness (CSF) (mL)	456 ± 2	476 ± 4	687 ± 8	696 ± 10	192 ± 1
Fibers					
Length weighted in length (μm)	677 ± 3	777 ± 8	650 ± 4	705 ± 5	1130 ± 7
Average width (μm)	22.8 ± 0.1	29.1 ± 0.3	29.4 ± 0.2	30.8 ± 0.5	25.5 ± 0.02
Coarseness (mg/m)	0.17 ± 0.01	0.19 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.18 ± 0.03	0.19 ± 0.02
Microfibrils (%)	1.04 ± 0.03	1.18 ± 0.05	1.66 ± 0.02	1.64 ± 0.6	1.63 ± 0.09
Break end (%)	37.9 ± 0.5	44.5 ± 0.8	47.2 ± 0.9	46.3 ± 0.7	39.3 ± 0.6
Fines					
Fines number	17,903 ± 895	28,278 ± 1414	30,081 ± 1504	30,574 ± 1529	49,192 ± 2460

The use of organosolv process resulted in a higher percentage of microfibrils (1.6%) and fines number (30,000) compared with the NaOH–anthraquinone process (1.0% and 20,000). The percentages of microfibrils in the organosolv pulps (PC, PD) were similar to those in the pine pulps (1.63%). The presence of microfibrils is a key for the interaction between fibers and matrix, while the high percentage of fines (49,000) and the low length of fibers (1130 μm) can result in a more homogeneous dispersion of the cellulose in the matrix.

A higher number of fines improves the retention of solids in the formation of fiber–cement but reduces the strength of the product (Fuente et al., 2010).

The increase in the fines number (from 20,000 to 30,000) and in the percentage of microfibrils (from 1% to 1.6%) may be due to the attrition experienced by fibers during the organosolv process, and consequently, after the pulping a higher percentage of broken ends (46%) were measured and a higher CSF volume 690 mL (less refined pulp).

Pulp refining produces an external fibrillation of the cells, what increases the flexibility and allows the formation of bridges with other fibers. In the case of PC and PD the refining stage could not be necessary, because the organosolv cooking combined with the defibrillation in the hydropulper produced

the same percentage of microfibrils than that in the pine fibers (1.6%).

This high percentage of microfibrils and broken ends very probably enhanced the cross linking of fibers, forming a more stable network for the formation of fiber–cement.

Fig. 2 shows photographs of corn stalk fibers obtained by image SEM with an increase of 500.

3.2. Flocculation of fiber–cement mixtures

Fig. 3 shows the evolution of the mean chord size of particles and flocs in cement suspensions.

After 600 s of stirring at 800 rpm, the value of the mean chord size was constant and the stirring was reduced at 400 rpm. 900 s after starting the trial, the addition of 100 ppm of flocculant to the suspension caused a fast increase in the mean chord size due to the aggregation of particles to form larger flocs. A maximum value of this statistics was reached between ten and fifteen seconds after the addition of APAM. Then, the value of the mean chord size started to decrease due to the erosion and breakage of the flocs under the hydrodynamic conditions. The evolution of flocs during this stage depends on their stability and strength.

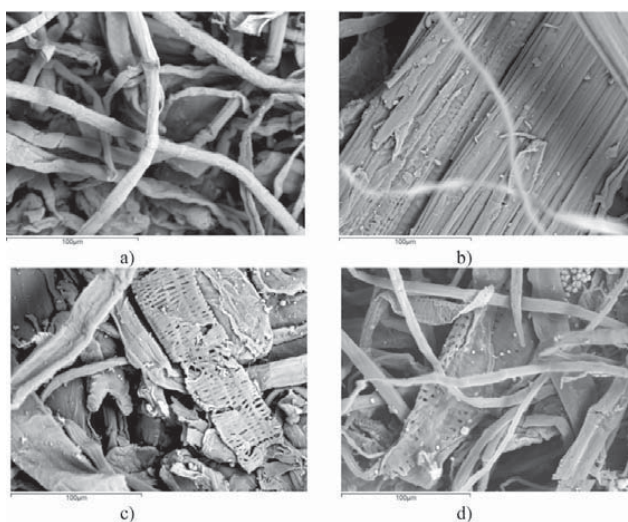


Fig. 2. Corn stalk image by SEM with magnification 500. Fibers from: (a) pulp A, (b) pulp B, (c) pulp C, and (d) pulp D.

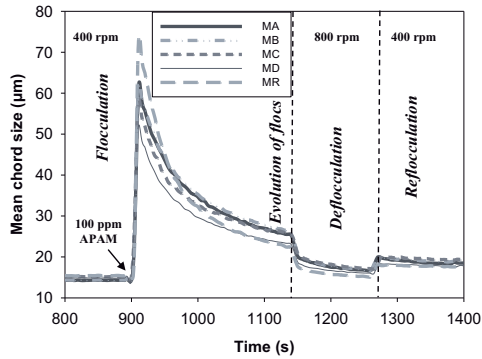


Fig. 3. Evolution of the mean chord size during the flocculation, deflocculation and reflocculation of the fiber-cement suspensions.

When the stirring increased to 800 rpm, part of the remaining flocs were broken decreasing the mean chord size due to the deflocculation process induced by the hydrodynamic forces. The reflocculation ability of the system is shown by the increase in the mean chord size when the stirring decreased to 400 rpm again.

The addition of APAM to cellulose fibers did not induce their flocculation; this is owing to the fact that fibers also present anionic character, thus indicating that APAM did not interact with fibers, or that its interaction did not induce flocculation (Jarabo et al., 2010). In this paper, however, it was possible to observe how the flocculation of the fiber-cement mixtures with different corn stalk fibers was affected by the morphology of the latter.

The largest maximum mean chord size was reached in the MR suspension (75 µm), although the flocs formed in the suspensions containing corn stalk fibers were more stable than those formed from MR (the decrease in mean chord size during the evolution of fibers and during deflocculation stage was lower). Large flocs are more sensitive to hydrodynamic forces and, thus, they broke easily. Moreover, after the deflocculation and reflocculation stages, the mean chord size in MA, MB and MC (20 µm) remained larger than in MR (17 µm).

The results indicate that the flocculation process and floc properties are affected by the morphology of the fibers and by the cooking process. The low maximum mean chord size in corn-based pulps (63 µm) can be due to the shorter length of the fibers from corn stalk (677–777 µm) compared to those from pine pulps (1130 µm).

The pulps cooked with ethanolamine presented a relatively low maximum size of the flocs formed when APAM was added to the fiber-cement pulp (54–60 µm), but had an increased stability compared with the rest of suspensions. This is related to the higher percentage of microfibrils (1.6%) and fines (30,000) which increase the area surface favoring the interaction of pulp with the cement particles to form more stable flocs.

3.3. Retention and drainage of fiber-cement suspensions

Fig. 4 shows the drainage curves of the fiber-cement suspensions considered in this research. Drainage took place in two steps: first, the suspension was filtrated and a cake was formed with a fast water removal, which corresponds to the first part of the drainage curves (linear part with a high slope); secondly, the cake was compressed and thickened and water removal rate decreases towards zero. During the first stage, only water among flocs was removed,

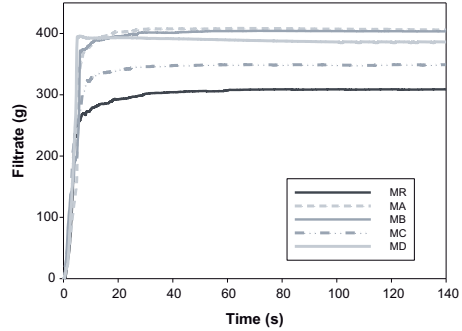


Fig. 4. Drainage curves of the fiber-cement suspensions.

while part of the water inside the flocs was removed during the compression stage. The loss of solids with the filtrate takes place mainly during the first stage, while the second stage determined the final humidity and the properties of the cake. Drainage time can be obtained as the time required to reduce the slope of the drainage curve to zero.

There are notable differences among the drainage curves of the fiber-cement suspensions containing corn stalk fibers and those of MR. During the first stage, all drainages curves have similar slopes. There is not an appreciable compression stage in the drainage curve of MC. The final weight of the recovered filtrate was higher in the case of MA, MB and MD (380–400 g vs 340 g in the case of MC). This weight was due to the mineral solids that were washed down and the drained water, not being therefore directly related with the humidity of the cake.

The deviation of the MC drainage curve in the compression stage with respect to the curves of the rest of mixtures can be owed to the morphology of the corn stalk PC. PC has the highest percentage of microfibrils (1.66%), broken end (47.2%) and the lowest coarseness (0.14 mg/m); these factors make the fiber interlock better than in the others cases, making the compression stage more efficient.

Table 4 shows that solids retention is very low in all suspensions containing corn stalk fibers (17–40%) in comparison to the pine suspension (MR = 57%). The lowest value observed when the cake was formed from MD (16.6%), being appreciable the difference with respect to the other cakes (35–40%). The addition of APAM to this fiber-cement suspension induced the formation of the smallest flocs (Fig. 3), with a poor interaction between them and with the fibers. Therefore, these flocs passed through the wire, as shown by the low retention of solids (Table 4). This is in accordance with the relationship between the solid retention and the maximum mean chord size reached in presence of APAM: larger values of maximum mean chord size are related to higher solid retentions, because of the lower probability of large flocs to pass through the wire. This is the case in the flocculation of MA and MB, both mixtures reaching very similar maximum mean chord size (63 µm) and solid retention (40%). The highest mean chord size and solid retention was

Table 4
Solid retention and humidity of cake.

Fiber-cement suspension	Source of fibers	Retention (%)	Humidity (%)
MA	PA	38.4 ± 3.6	65.2 ± 0.6
MB	PB	40.1 ± 2.5	60.1 ± 1.3
MC	PC	34.9 ± 1.7	57.8 ± 3.0
MD	PD	16.6 ± 1.5	54.4 ± 1.3
MR	PR	57.3 ± 2.3	57.9 ± 1.2

reached with MR (75 μm and 57% respectively) and the lowest values of mean chord size and solid retention were reached with MD (54 μm and 17%).

The humidity of the cakes from MA and MB (60–65%) was higher than that of MR (58%) due to the higher cellulose content of these cakes and the high higriscopcity of this species.

Due to the high percentage of fines (30,000) and microfibrils (1.6%) in PD pulp, the solid retention should be higher, consequently there should be higher interaction between fibers and minerals in the case of MD. But the humidity of the MD cake was the lowest (54%) although most of mineral particles of the suspension were not retained. This is probably due to the high contents in lignin of PD, which is covering the cellulose surface and it affects its interaction with the APAM and minerals. Values of kappa number in PA, PB and PC were very similar and between 4 and 6 mL/g; the value for PD was 17 mL/g, three times higher (Table 2).

Fibers must interact with the mineral particles in the fiber-cement suspension to make possible the manufacture of a composite sheet with the required properties.

3.4. Mechanical and physical properties of the probes

Fig. 5 shows the stress–strain curves of the specimens after 28 days. All the curves have similar tendency to that for MR, except the curve MC. The probes obtained from MR presented highest values of yield strength (8 MPa) and ultimate strength (7 MPa). This mechanical behavior, high strain (0.016 mm/mm) and stress reached (8 MPa), and the large area under the curves can be associated with a good array of fibers and solid particles inside the composite (Roma et al., 2008). Among the probes prepared from the corn stalk pulps, MB presented the highest ultimate strength (5.8 MPa), but all of them, except probes prepared from MA (5.8 MPa) presented similar yield strengths (6.8 MPa). The probes MC were the most rigid, as their short strain hardening regions indicate (0.012 mm/mm). The area under the curve for MB was higher than that for MA, MC and MD. The probes prepared from MB can therefore be the considered the ones with the best

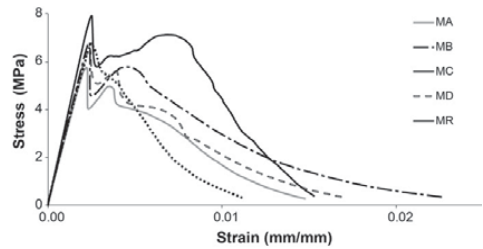


Fig. 5. Stress–strain curves of the composite reinforced with corn stalk.

mechanical properties among the fiber-cement probes prepared with corn stalk fibers.

Fig. 6 shows the results of the following mechanical properties: modulus of rupture, limit of proportionality, elastic modulus and specific energy of the probes of fiber-cement made of corn stalk pulps with the two applied processes.

These figures show that, among the mixtures prepared with corn stalk fibers, MB yielded the probes with the highest modulus of rupture (6.92 MPa) and specific energy (0.26 kJ/m^2), although these values were lower than those obtained with MR (8.11 MPa and 0.48 kJ/m^2). It is worth noticing that the fibers used in MR are refined fibers. Refining increases the presence of microfibrils and degrade fiber surface, which enhances the interaction among fibers and matrix. Furthermore, pine fibers are notably longer (1130 μm) than the fibers obtained from corn stalk (650–777 μm) and this also affects to the mechanical properties of the probes.

MA and MC were the probes with the lowest MOR (6.34–6.55 MPa). PA and PC were obtained applying the harshest cooking conditions (Table 1) and these have the lowest values of microfibrils (1%) and coarseness (0.14–0.17 mg/m).

Although the pulps PA and PB were cooked by using the NaOH–anthraquinone process, MOR of MB (6.92 MPa) was better

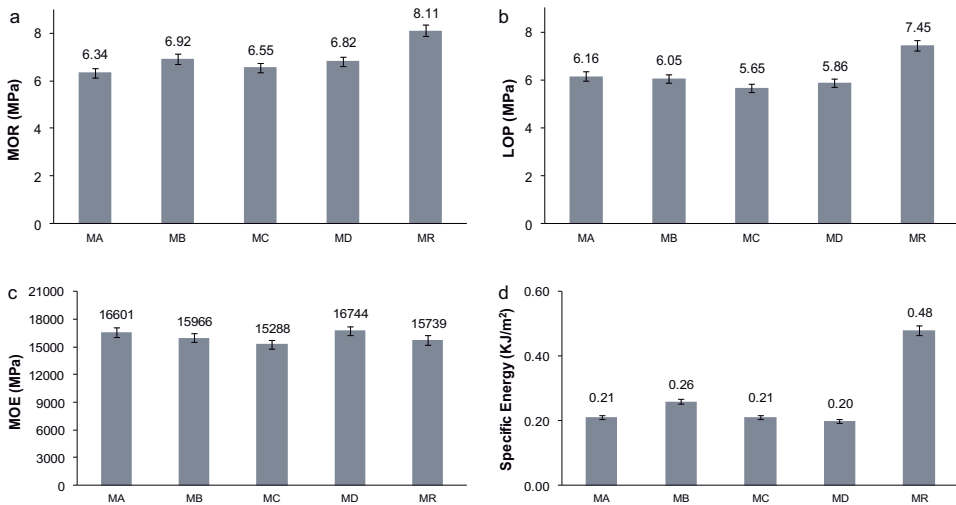


Fig. 6. Effect of the corn stalk on: (a) modulus of rupture, (b) limit of proportionality, (c) modulus of elasticity, and (d) specific energy.

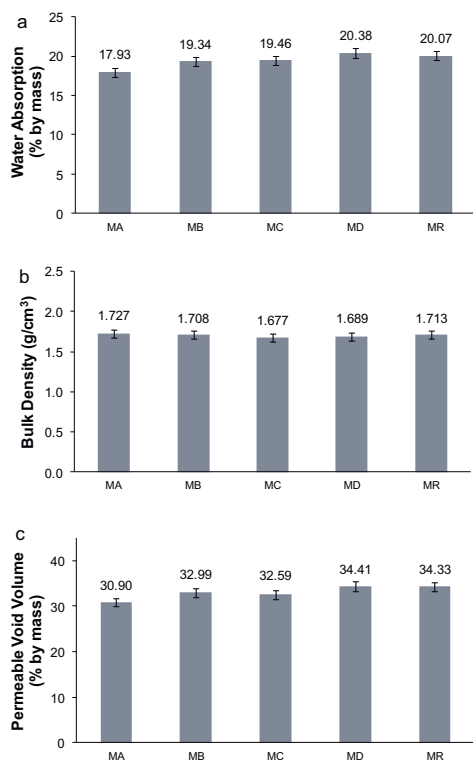


Fig. 7. Effect of the corn stalk on: (a) water absorption, (b) bulk density, and (c) permeable void volume.

than those for MA (6.34 MPa). Therefore, the low values of MOR for MA and MC (6.55 MPa) could be related to the strength of the cooking conditions which damaged the cellulose, decreasing the reinforcing ability of fibers.

Fig. 6 shows that the elastic modulus of the probes prepared with corn stalk fibers (15,000–16,800 MPa) had similar values to those obtained for the reference probes (MR = 15,739 MPa); the figure also shows that the values of LOP of the probes containing corn stalks fibers were similar too (5.65–6.16 MPa), but lower than the value of this parameter in MR probes (7.45 MPa).

Fibers are keys for an adequate ductile performance of fiber-cement. In this case, the larger length and high percentage of microfibrils of the pine fibers increased their effect on the ductility as shown by the larger values of the specific energy and the larger value of the strain at the ultimate strength. Therefore, the use of corn stalks as a source of cellulose did not have a significant effect on the elasticity of the material, but it reduced the stress required to cause its permanent deformation. This is related to the effect on the yield strength.

Fig. 7 shows physical properties of the probes, namely water absorption, bulk density and porosity. The bulk densities measured in corn fibers prepared through the NaOH–anthraquinone process (1.727–1.708 g/cm³) presented the same values as those measured in MR probes (1.713 g/cm³).

The probes made of MA presented the lowest water absorption (17.93%), what can be related to the lowest value of permeable void volume of the probes (30.90%). These effects are related to the low value of the average width of the fibers in PA (2.8 μm) (Table 3). This value is notably lower than that for the other corn stalk fibers (32–34%), which indicates that the lumen could collapse during the pulping and defibrillation processes. This affected the absorption of water.

One of the drawbacks of using cellulose in fiber-cement is the ability of this polysaccharide to absorb moisture from the environment through hydrogen bonding. This causes a dimensional change of the fibers through swelling that has a negative effect on the composite durability. From this point of view the reduction of water absorption by cellulosic from corn stalks fibers would be an advantage.

4. Conclusions

The effect of using corn stalk pulps in fiber-cement manufacture and properties is directly related to the fibers morphology and chemical composition which depends on the cooking conditions.

Mechanical and physical tests confirmed the feasibility of the use of corn stalk as a source fibers as reinforcement fibers for fiber-cement production to obtain a product capable of meeting stringent requirements in demanding applications. However, in order to reach the same mechanicals properties as those achieved when the product is manufactured with pine pulps, the combination of corn stalk fibers and with pine or synthetic fibers would be required.

Although it seems that the best results were obtained using the NaOH–anthraquinone process, specifically the MB mixture, cooking the corn stalk in NaOH at 10% at 140 °C during 30 min was the optimal pulping process among the studied options for corn stalk pulping. Mild cooking conditions in the NaOH–anthraquinone process favor the obtaining of longer fibers, which result in a final product with better mechanical, physical and solid retention properties.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the financial support of the Ministry of Science and Innovation of Spain to the Project CTM2007-66793-C03-03 for funding the scholarship of Rocío Jarabo to accomplish her PhD Thesis, in the frame of which, this work was carried out. This research is part of a collaborative work between the Universidad Complutense de Madrid and the University of Sao Paulo; the authors would also like to acknowledge all assistance offered by Mr. Gustavo H.D. Tonoli and Mr. Zaquieu Dias de Freitas at the Laboratory of Rural Construction of University of Sao Paulo, Brazil and the contribution of the LEPAMAP group of the University of Girona in supplying corn stalk pulps.

References

- A.C.I.544.1R., 1996. State-of-the-Art Report on Fiber Reinforced Concrete. American Concrete Institute, Detroit, Michigan, Chapter 1, pp. 2–7.
- ASTM (American Society for Testing and Materials), 2000. ASTM C948–81, Standard Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete, West Conshohocken, USA.
- Barbera, L., Pelach, M.A., Perez, I., Puig, J., Mutje, P., 2011. Upgrading of hemp core for papermaking purposes by means of organosolv process. *Ind. Crops Prod.* 34 (1), 865–872.
- Bartl, A., Mihályi, B., Marini, I., 2004. Applications of renewable fibrous materials. *Chem. Biochem. Eng. Q* 18 (1), 21–28.
- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., Tijero, J., 2002. Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *Can. J. Chem. Eng.* 80 (4), 734–740.

- Chow, P., 1974. Dry formed composite board from select agricultural residues. World Consultation on Wood Based Panels. Food and Agriculture Organization of the United Nations, New Delhi, India, pp. 6–16.
- Coutts, R.S.P., 2005. A review of Australian research into natural fibre cement composites. *Cem. Concr. Compos.* 27 (5), 518–526.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT. Available in: <http://faostat.fao.org>. Date of consultation 26 March 2012 (update 23.02.12).
- Fuente, E., Jarabo, R., Moral, A., Blanco, A., Izquierdo, L., Negro, C., 2010. Effect of sepiolite on retention and drainage of suspensions of fiber-reinforced cement. *Constr. Build. Mater.* 24 (11), 2117–2123.
- Hubbe, M.A., 2007. Flocculation and redispersion of cellulosic fiber suspensions: a review of effects of hydrodynamic shear and polyelectrolytes. *BioResource* 2 (2), 296–331.
- Ismail, M.A., 2007. Compressive and tensile strength of natural fibre-reinforced cement base composites. *Al-Rafidain Eng. J.* 15 (2), 42–51.
- ISO 5267-2, 2000. Pulps—Determination of Drainability—Part 2: Canadian Standard—Freeness Method.
- Jarabo, R., Fuente, E., Moral, A., Blanco, A., Izquierdo, L., Negro, C., 2010. Effect of sepiolite on the flocculation of suspensions of fibre-reinforced cement. *Cem. Concr. Res.* 40 (10), 1524–1530.
- Jarabo, R., Fuente, E., Monte, M.C., Savastano Jr., H., Mutje, P., Negro, C., 2012a. Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties. *Ind. Crops Prod.* 39, 89–96.
- Jarabo, R., Monte, M.C., Blanco, A., Negro, C., Tijero, J., 2012b. Characterisation of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production. *Ind. Crops Prod.* 36 (1), 14–21.
- Juárez, C., Durán, A., Valdez, P., Fajardo, G., 2007. Performance of “Agave lecheguilla” natural fiber in portland cement composites exposed to severe environment conditions. *Build. Environ.* 42 (3), 1151–1157.
- Kerekes, R.J., Schell, C.J., 1992. Characterization of fiber flocculation regimes by a crowding factor. *J. Pulp Paper Sci.* 18 (1), 32–38.
- Li, G., Yu, Y., Li, J., Li, C., Wang, Y., 2004. Research on adaptability between crop-stalk fibers and cement. *Cem. Concr. Res.* 34 (7), 1081–1085.
- Moral, A., Monte, M.C., Cabeza, E., Blanco, A., 2010. Morphological characterization of pulps to control paper properties. *Cellulose Chem. Technol.* 44 (10), 473–480.
- Muoneke, C.O., Ogwuche, M.A.O., Kaku, B.A., 2007. Effect of maize planting density on the performance of maize/soybean intercropping system in a guinea savannah agroecosystem. *Afr. J. Agric. Res.* 2 (12), 667–677.
- Mutje, P., Méndez, J.A., Vilaseca, F., López, J.P., Flández, J., Barberà, L., Pérez, I., Pèlach, M.A., 2008. Residuos de tallo de maíz como refuerzo de polipropileno. I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos Castellón, 23–24 July.
- Negro, C., Blanco, A., Fuente, E., Sánchez, L.M., Tijero, J., 2005. Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fiber cement composites by the Hatschek process. *Cem. Concr. Res.* 35 (11), 2095–2103.
- Negro, C., Blanco, A., San Pio, I., Tijero, J., 2006. Methodology for flocculant selection in fiber cement manufacture. *Cem. Concr. Res.* 28 (1), 90–96.
- Negro, C., Blanco, A., San Pio, I., Tijero, J., 2007. In-line flocculation monitoring in a Hatschek machine for fiber-cement manufacture. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 38 (1), 26–33.
- Pappua, A., Saxena, M., Asolekar, S.R., 2007. Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials. *Build. Environ.* 42 (6), 2311–2320.
- Roma Jr., L.C., Martello, L.S., Savastano Jr., H., 2008. Evaluation of mechanical, physical and thermal performance of cement-based tiles reinforced with vegetable fibers. *Constr. Build. Mater.* 22 (4), 668–674.
- Savastano Jr., H., Warden, P.G., Coutts, R.S.P., 2000. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. *Cem. Concr. Compos.* 22 (6), 379–384.
- Savastano Jr., H., Santos, S.F., Radonji, M., Soboyejo, W.O., 2009. Fracture and fatigue of natural fiber-reinforced cementitious composites. *Cem. Concr. Compos.* 31 (5), 232–243.
- Segetin, M., Jayaraman, K., Xu, X., 2007. Harakeke reinforcement of soil-cement building materials: manufacturability and properties. *Build. Environ.* 42 (8), 3066–3079.
- Silva, F.A., Filho, R.D.T., Filho, J.A.M., Fairbairn, E.M.R., 2010. Physical and mechanical properties of durable sisal fiber-cement composites. *Constr. Build. Mat.* 24 (5), 777–785.
- Soroshian, P., Aouadi, F., Chowdhury, H., Nossoni, A., Sarwar, G., 2004. Cement-bonded straw board subjected to accelerated processing. *Cem. Concr. Compos.* 26 (7), 797–802.
- Tadas, P., Dainius, M., Edvinas, K., Linas, K., Maksim, K., Axel, Z., 2011. Comparative characterization of particle emissions from asbestos and non-asbestos cement roof slates. *Build. Environ.* 46 (11), 2295–2302.
- Tonoli, G.H.D., Santos, S.F., Joaquim, A.P., Savastano Jr., H., 2010. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. *Constr. Build. Mat.* 24 (2), 193–201.
- Wu, J., Zhang, X., Wan, J., Ma, F., Tang, Y., Zhang, X., 2011. Production of fiberboard using corn stalk pretreated with white-rot fungus. *Trametes hirsute* by hot pressing without adhesive. *Bioresour. Technol.* 102 (24), 11258–11261.
- Yang, X.S., Zhang, S.J., Zuo, Z., Men, X., Tian, S., 2001. Ethanol production from the enzymatic hydrolysis of non-detoxified steam-exploded corn stalk. *Bioresour. Technol.* 102 (17), 7840–7844.
- Youngquist, J.A., English, B.E., Spelter, H., Chow, P., 1993. Agricultural fibers in composition panels. In: Maloney, T.M. (Ed.), Proceedings of the 27th International Particleboard/Composite Materials Symposium, March 30–31, April 1, Pullman, WA. Washington State University, Pullman, WA, pp. 133–152.